



TITLE:

マクロ測定から見た結晶場と多極子自由度: 発展「四極子と超伝導の共存」(多極子, 重い電子系若手秋の学校, 講義ノート)

AUTHOR(S):

鬼丸, 孝博

---

CITATION:

鬼丸, 孝博. マクロ測定から見た結晶場と多極子自由度: 発展「四極子と超伝導の共存」(多極子, 重い電子系若手秋の学校, 講義ノート). 物性研究 2012, 97(4): 764-790

ISSUE DATE:

2012-01-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/169661>

RIGHT:

# マクロ測定から見た結晶場と多極子自由度 ～発展「四極子と超伝導の共存」

広島大学大学院 先端物質科学研究科 鬼丸 孝博

## 1 はじめに

希土類化合物の磁性を議論する際、結晶場の理解は不可欠である。まず、結晶場とマクロ物性の関係について簡単な導入を行い、磁化や磁化率、比熱などのマクロ物性が結晶場モデルによってどのように記述されるのかを示す。その後、結晶場と多極子自由度の群論的取り扱いについて説明する。 $4f^1$  電子配位の  $\text{Ce}^{3+}$  イオンと  $4f^2$  電子配位の  $\text{Pr}^{3+}$  イオンを取り上げて、結晶場分裂の仕方や活性な多極子自由度を導く方法を示す。そして、理解を深めるために、結晶場と電気四極子に関する物性が顕著に現れる例を示す。具体例として、電気四極子の特徴がよく現れる非磁性  $\Gamma_3$  二重項を結晶場基底状態にもつ  $\text{PrPb}_3$  を取り上げ、反強四極子秩序に関するこれまでの研究について紹介する。もう一つの例として、 $\Gamma_3$  基底二重項をもつ Pr 内包カゴ状化合物  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  について紹介し、結晶場や反強四極子秩序と超伝導の共存に関する実験結果と今後の展望について述べる。

## 2 結晶場

### 2.1 結晶場とマクロ物性

結晶中の希土類イオンは局在性の強い  $4f$  電子を持っており、結晶場効果により基底  $J$  多重項は分裂する。その分裂の仕方によって磁化や磁化率、比熱、弾性定数などのマクロ物性の物理量は決まる。ここでの結晶場とは、 $4f$  電子が周りのイオンから受けるクーロン電場に他ならない。 $4f$  電子の位置ベクトルを  $\mathbf{r}$ 、周りのイオンの点電荷を  $q_i$ 、その位置ベクトルを  $\mathbf{R}_i$  とすると、結晶場の静電ポテンシャルは

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (1)$$

と記述される。 $4f$  電子の電荷分布を  $\rho(\mathbf{r})$  としたとき、この静電ポテンシャルによるエネルギーは

$$\int \rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d^3r \quad (2)$$

となる。この積分はやや複雑であるので、以下のような等価演算法が用いられる。ここでは、 $\phi(\mathbf{r})$  を座標  $x, y, z$  の多項式で展開し、それぞれ  $4f$  電子系において良い量子数である  $2J+1$  次元の角運動量  $\mathbf{J}$  の成分  $J_x, J_y, J_z$  で置き換えて表す。つまり、全角運動量演算子  $J_z, J_+, J_-, J^2$  の多項式で表現される Stevens 等価演算子  $O_n^m$  を導入することで、結晶場ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \quad (3)$$

と表すことができる。ここで  $B_n^m$  は結晶場パラメータでスカラー量である。一方、 $O_n^m$  は  $J_z$  などと同様に  $(2J+1)$  行  $(2J+1)$  列の行列であり、 $J$  の値によって一意に決まっている。 $O_n^m$  は単純な行列計算で求まるが、その行列要素は Hutchings によってまとめられているのでそちらを参照されたい [1]。式 (3) 中のとりうる  $n, m$  は、 $4f$  電子の数と希土類イオンの位置の対称性により制限される [2]。対称性が高い場合はとりうる  $n, m$  の数は少ないので、実験結果から結晶場パラメータを決めるのは比較的簡単である。例えば、立方晶  $O_h$  群での結晶場パラメータは2つであり、磁化や磁化率、比熱などのマクロ物性測定や非弾性中性子散乱による結晶場励起の観測により決定することができる。一方、対称性が低い場合はとりうる  $n, m$  の数は多くなり、結晶場パラメータを一意的に決めるのは困難である。後で示すように、多極子に関する研究では結晶場が重要であり、正確な結晶場の情報がなければどのような多極子が活性であるかすら分からない。そのため多極子に関する研究は、結晶中における希土類イオン位置の対称性が高い系について行われることがほとんどである。

### 2.1.1 磁化・磁化率

結晶場モデルによって磁化と磁化率はどうのように記述されるであろうか？まず、磁場  $\mathbf{H}$  下における常磁性状態を考える。ハミルトニアンは、式 (3) に Zeeman 項を加えて、

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} - g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} \quad (4)$$

と書くことができる。 $g_J$  はランデの  $g$  因子、 $\mu_B$  はボーア磁子である。ここで、異なるイオン間の交換相互作用を分子場として考えて分子場定数  $\lambda$  を導入すると、磁場  $\mathbf{H}$  は外場  $\mathbf{H}_a$  と磁化  $\mathbf{M}$  に比例する分子場  $\lambda \mathbf{M}$  の和であるので、

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} - g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot (\mathbf{H}_a + \lambda \mathbf{M}) \quad (5)$$

と書ける。 $\lambda$  が無視できる場合は、式 (5) を対角化し固有状態  $|i\rangle$  と固有値  $E_i$  を求める。磁化  $\mathbf{M}$  は各固有状態  $i$  の磁化の熱平均をとることにより、分配関数  $Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$  を用いて、

$$\mathbf{M} = \frac{g_J \mu_B}{Z} \sum_i \langle i | \mathbf{J} | i \rangle e^{-E_i/k_B T} \quad (6)$$

と表される。分子場定数  $\lambda$  が無視できない場合には、式 (5) と (6) を自己無撞着に解いて磁化  $\mathbf{M}$  を求めなければならない。

磁化率は、上記の方法により十分小さい外場  $\mathbf{H}_a$  における  $\mathbf{M}$  を求め、 $\chi = M/H_a$  により求めてもよい。ここでは、式 (4) の Zeeman 項を摂動として扱ってよい場合を考える。磁場を  $z$  方向にかけた場合の磁化率  $\chi_z^{\text{CEF}}$  は以下のように求められる。

$$\chi_z^{\text{CEF}} = \frac{(g_J \mu_B)^2}{Z} \left[ \frac{\sum_i |\langle i | J_z | i \rangle|^2 e^{-E_i/k_B T}}{k_B T} + \sum_i \sum_{j(i \neq j)} |\langle j | J_z | i \rangle|^2 \frac{e^{-E_i/k_B T} - e^{-E_j/k_B T}}{E_i - E_j} \right] \quad (7)$$

$z$  軸方向以外の磁化率は、 $z$  を  $x, y$  とすればよい。括弧のなかの第一項は  $1/T$  に比例しており Curie 項と呼ばれ、第二項は低温で一定値を与え Van-Vleck 項と呼ばれる。例えば、基底状態が磁気双極子を持たない非磁性の一重項である場合、温度を下げると一重項状態の確率が増え Van-Vleck 項が支配的となる。そのため、磁化率は低温に向かって一定になる振る舞いを示す。逆に、基底状態が Kramers 二重項で磁気双極子を持つ場合、低温でも Curie 項が支配的であるため磁化率は増加し続ける。ここで分子場定数  $\lambda$  を考慮すると、

$$\frac{1}{\chi_z} = \frac{1}{\chi_z^{\text{CEF}}} - \lambda \quad (8)$$

となる。 $1/\chi_z$  を温度に対してプロットした場合、 $\lambda$  は縦方向のシフトとして現れる。交換相互作用が強磁性的ならば  $\lambda > 0$ 、反強磁性的ならば  $\lambda < 0$  である。ただし、 $\lambda$  を議論するとき、結晶場パラメータの二次の項 ( $B_2^0$ ) に起因する異方性を持った常磁性 Curie 温度が高温で現れることに注意しておく必要がある。

### 2.1.2 比熱

一個の  $4f$  イオンを考える。結晶場分裂したエネルギー準位  $i$  のエネルギー固有値を  $E_i$  とすると、内部エネルギーは、

$$E_{\text{CEF}} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-E_i/k_B T} \quad (9)$$

と表せる。比熱は内部エネルギーの温度微分なので、

$$C = \frac{\partial E_{\text{CEF}}}{\partial T} \quad (10)$$

となる。ここで簡単な例として、図 1 のような二準位モデルを考えよう。基底状態と第一励起状態の縮重度をそれぞれ  $n$  と  $m$ 、二準位間のエネルギー差を  $\Delta$  とすると、内部エネルギーは

$$E_{\text{CEF}} = \frac{m \Delta e^{-\Delta/k_B T}}{n + m e^{-\Delta/k_B T}} \quad (11)$$

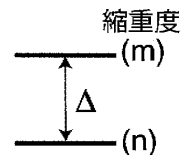


図 1: 二準位モデル。基底状態の縮重度は  $n$ 、第一励起状態は  $m$ 、エネルギー差を  $\Delta$  とする。

となる。これより比熱は

$$C = \frac{\partial E_{\text{CEF}}}{\partial T} = \frac{nm\Delta^2}{k_B T^2} \frac{e^{-\Delta/k_B T}}{(n + me^{-\Delta/k_B T})^2} \quad (12)$$

と表される。基底状態と励起状態にエネルギーギャップ  $\Delta$  がある場合、比熱は  $k_B T = \Delta/2.65$  でピークを持ち、このショットキーピークを観測できれば、そこから  $\Delta$  とそれぞれの縮重度の比 (上の二準位モデルにおける  $m:n$ ) を求めることができる。結晶場によるエントロピー  $S$  は以下の式で求める。

$$S(T) = \int_0^T \frac{C}{T} dT \quad (13)$$

実際は、測定した比熱から  $C/T$  を求め、温度積分によりエントロピー  $S$  を見積ることになる。

次に、図2に示した2つの二準位モデルの比熱を計算してみよう。(a) は基底状態が一重項で励起状態が二重項、(b) は基底状態が二重項で励起状態が四重項である。式(12)から分かるように、この2つのモデルにおける  $n:m$  の比は同じであるので、比熱はいずれも

$$C = \frac{2\Delta^2}{k_B T^2} \frac{e^{-\Delta/k_B T}}{(1 + 2e^{-\Delta/k_B T})^2} \quad (14)$$

となる。図3の上図に比熱の温度依存性を示す。上記のとおり、 $k_B T / \Delta = 1/2.65 = 0.38$  でピークが現れる。比熱が同じであれば、もちろんエントロピーも式(13)に従うので同じであるということになる。しかし、温度を上げて上の準位まで十分に励起された状態では、エントロピーは (a) で  $R \ln W = R \ln 3$ , (b) で  $R \ln W = R \ln 6$  となり、2つのモデルで異なる値になるはずである。このような一見矛盾する結果は、(b) での基底状態の2重縮退のエントロピーを考慮に入れていないことによる。(b) のモデルでは、基底状態の2重縮退は熱力学の第3法則により  $T \rightarrow 0$  で何らかの相互作用により解かれなければならない。つまり、ここで基底状態が持つエントロピー  $R \ln 2$  と上記のショットキー比熱の計算で出てくるエントロピー  $R \ln 3$  を足すと、 $R \ln 2 + R \ln 3 = R \ln 6$  となり、(b) でのエントロピーは確かに  $R \ln 6$  となる。これを分かりやすく示したのが、図3の下図のエントロピーの温度変化である。(a) のモデルでは温度を上げていくとやがて  $R \ln 3$  で飽和する。一方、基底状態が二重項である (b) のモデルでは、ショットキー比熱によるエントロピーに  $R \ln 2$  が加わるので、温度を上げると  $R \ln 6$  に達するのである。そもそも結晶場モデルが成り立つのは常磁性状態のみであり、相転移による磁気双極子や多極子の秩序化などで  $4f$  イオンに非等価なサイトが生じる場合には適応できないことに注意しよう。

結晶場パラメータは、磁化や磁化率、比熱、弾性定数などのマクロ物性の測定や非弾性中性子散乱による結晶場励起の観測を行い、それらの結果を同時に再現するように決定する。実際には、最小二乗法を用いて、測定値と計算値の差が最小になるように結晶場パラメータを求める。

## 2.2 群論からみた結晶場分裂

複雑な  $f$  電子系のような問題では、対称性を考慮して群論を効果的に用いることで、結晶場に関する情報を比較的簡単な計算により引き出すことができる [3, 4]。ここではまず、正方形から長方形に変形させる摂動を例として挙げ、縮退していたエネルギー準位が変形によりどのように分裂するのかを、具体的な計算によって示す。さらに同様の手法を  $4f$  電子系に適用し、その例として  $\text{Ce}^{3+}$  と  $\text{Pr}^{3+}$  の基底  $J$  多重項が立方晶  $O$  群の結晶場でどのように分裂するのかを示す。ただし、ここでは結晶場分裂に対する群論の効果的な適用方法を示すにとどめ、群論に関する詳しい解説は省略する。

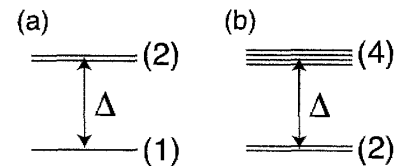


図2: (a) 一重項-二重項, (b) 二重項-四重項の二準位モデル。エネルギー差は  $\Delta$  とする。

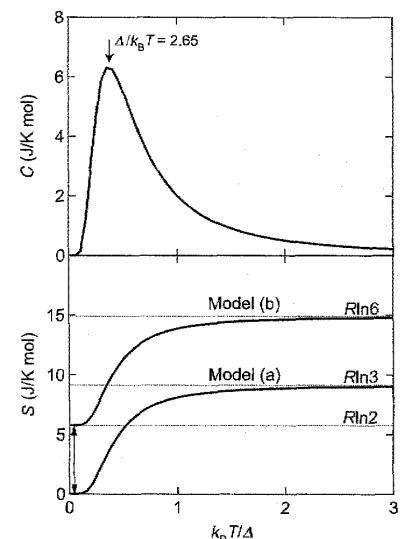


図3: 一重項-二重項 (a) と二重項-四重項 (b) の二準位モデルによる比熱 (上図) とエントロピー (下図) の計算。Model (b) では  $R \ln 2$  のエントロピーが相転移などで消費されることになる。

群論やその物性物理の研究における応用法について詳しく知りたい方は、参考文献に挙げた教科書を参考にして欲しい[5]。

まず、無摂動状態でのハミルトニアンを  $\mathcal{H}_0$  とする。この系での固有状態は、 $\mathcal{H}_0$  の対称操作群  $G$  の既約表現  $D$  により特徴づけられる。ある関数系に群  $G$  を作用させて得られた関数系は、元の関数系の 1 次結合により表すことができる。この 1 次結合の係数は行列として表すことができ、それらの集まりのことを群  $G$  の表現という。ある表現がさらに別な表現の直和に分解できる場合を可約表現、それ以上分解することができない場合を既約表現という。また、各表現の行列の対角要素の和（トレース）をその表現の指標と呼び、指標についてまとめたのが指標表である。 $\mathcal{H}_0$  に摂動  $\mathcal{H}_1$  が加わると、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad (15)$$

となり、その対称性は多くの場合  $\mathcal{H}_0$  の対称性より低くなる。したがって、摂動が加わった後のハミルトニアン  $\mathcal{H}$  の対称操作群  $G'$  は、 $G$  の部分群になっている。このとき、表現  $D$  は群  $G$  の表現としては既約であっても、部分群  $G'$  に制限された  $D \downarrow G'$  は  $G'$  の表現として必ずしも既約ではない。 $D \downarrow G'$  が部分群  $G'$  について可約表現になっているとき、これを簡約することで既約表現を得ることができる。つまり、摂動によりエネルギー準位がどのように分裂するかが分かる。

具体例として、摂動による正方形の対称性の低下を考える（図 4）。正方形の対称操作群は  $C_{4v}$  であり、

$$C_{4v} = \{E, C_4, C_2, C_4^3, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_d, \sigma_d'\} \quad (16)$$

の 8 個の変換に対して不変である。この正方形を、横方向（ $x$  方向）に押し縮めるような摂動が加わるとする。正方形は縦長の長方形となり、 $C_4, C_4^3, \sigma_d, \sigma_d'$  について不変でなくなる。つまり、対称操作群が  $C_{4v}$  からその部分群

$$C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_x, \sigma_y\} \quad (17)$$

になる。

$C_{4v}$  の指標表を表 1 に示す。二重に縮退している既約表現  $E$  の固有状態は、対称性が  $C_{2v}$  になるとどうなるだろうか。それには、 $C_{4v}$  の表現  $E$  をその部分群  $C_{2v}$  に制限した表現  $E \downarrow C_{2v}$  を考えればよい。このとき、 $C_{4v}$  の指標表の表現  $E$  の指標の中から、 $C_{2v}$  の対称性に対応するものだけを抜き出す。すると、 $E \downarrow C_{2v}$  の指標は表 2 のようになる。この表現は、対称操作群  $C_{2v}$  において可約である。これを  $C_{2v}$  の指標表（表 3）を用いて簡約する。 $c_\alpha$  ( $\alpha = A_1, A_2, B_1, B_2$ ) を簡約した既約表現にかかる係数とすると、 $c_\alpha$  は  $E \downarrow C_{2v}$  の指標  $\chi$  と  $C_{2v}$  の指標  $\chi'$  を用いてそれらの直交性から、

$$c_\alpha = \frac{M_\alpha}{M} = \frac{1}{M} \sum_i \chi(R_i) \chi'^\alpha(R_i) \quad (R_i = E, C_2, \sigma_y, \sigma_x) \quad (18)$$

と表すことができる。 $M$  は全対称操作の数であり、ここでは 4 である。したがって各群元における  $c_\alpha$  は、

$$c_{A_1} = \frac{M_{A_1}}{M} = \frac{1}{4} \{2 \times 1 + (-2) \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times 1\} = 0 \quad (19)$$

$$c_{A_2} = \frac{M_{A_2}}{M} = 0 \quad (20)$$

$$c_{B_1} = \frac{M_{B_1}}{M} = 1 \quad (21)$$

$$c_{B_2} = \frac{M_{B_2}}{M} = 1 \quad (22)$$

と求まり、

$$E \downarrow C_{2v} = B_1 \oplus B_2 \quad (23)$$

となる。つまり、正方形の対称性をもつ空間で二重に縮退していた固有状態  $E$  が、 $x$  軸方向に押し縮めるような摂動によって二つの固有状態  $B_1, B_2$  に分裂したことを意味する。ただし、群論により知ることができるのはこの分裂の仕方だけである。どちらの準位のエネルギーが低いのか、また準位間のエネルギー差について知るには、相互作用を考慮した摂動計算を行う必要がある。

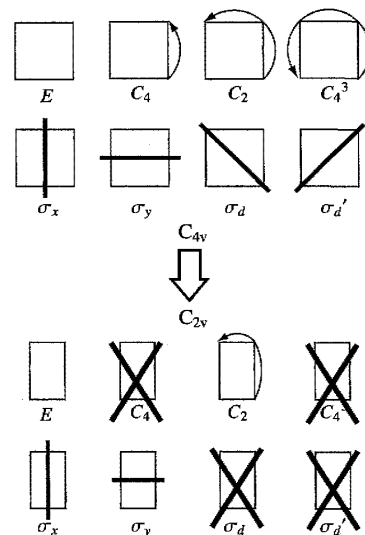


図 4:  $C_{4v}$  から  $C_{2v}$  への対称性の低下。

表 1:  $C_{4v}$  の指標表.

群元		$E$	$C_2$	$C_4, C_4^3$	$\sigma_x, \sigma_y$	$\sigma_d, \sigma_{d'}$
$A_1$	$\Gamma_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	$\Gamma_2$	1	1	1	-1	-1
$B_1$	$\Gamma_3$	1	1	-1	1	-1
$B_2$	$\Gamma_4$	1	1	-1	-1	1
$E$	$\Gamma_5$	2	-2	0	0	0

表 2:  $E \downarrow C_{2v}$  の指標.

群元	$E$	$C_2$	$\sigma_y$	$\sigma_x$
$E \downarrow C_{2v}$	2	-2	0	0

表 3:  $C_{2v}$  の指標表.

群元		$E$	$C_2$	$\sigma_y$	$\sigma_x$
$A_1$	$\Gamma_1$	1	1	1	1
$A_2$	$\Gamma_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	$\Gamma_3$	1	-1	1	-1
$B_2$	$\Gamma_4$	1	-1	-1	1

 $f$  電子系への適用

次に、これまでの群論的な取り扱いを  $f$  電子系に適用してみる。 $f$  電子系における  $J$  多重項の結晶場分裂は、上記の群論の視点から見れば、連続回転群から点群への対称性の低下に伴う既約表現の変化の問題と捉えることができる。代表的な対称操作として、 $n$  回回転操作について考えてみよう。図 5 において  $z$  軸を回転軸にとれば、 $r, \theta$  は不変で  $\phi$  のみが変化する。 $\phi$  方向の変化を表す関数

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi} \quad (m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l) \quad (24)$$

について、この関数に  $n$  回回転操作  $C_n$  ( $n = 360^\circ/\alpha$ ) を作用させると、

$$\begin{pmatrix} e^{il\phi} \\ e^{i(l-1)\phi} \\ \dots \\ 1 \\ \dots \\ e^{i(-l+1)\phi} \\ e^{i(-l)\phi} \end{pmatrix} \xrightarrow{C_n} \begin{pmatrix} e^{il(\phi+\alpha)} \\ e^{i(l-1)(\phi+\alpha)} \\ \dots \\ 1 \\ \dots \\ e^{i(-l+1)(\phi+\alpha)} \\ e^{i(-l)(\phi+\alpha)} \end{pmatrix} \quad (25)$$

となる。このような操作は変換行列を用いれば

$$\begin{pmatrix} e^{il\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i(l-1)\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{i(-l+1)\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{i(-l)\alpha} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{il\phi} \\ e^{i(l-1)\phi} \\ \dots \\ 1 \\ \dots \\ e^{i(-l+1)\phi} \\ e^{i(-l)\phi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{il(\phi+\alpha)} \\ e^{i(l-1)(\phi+\alpha)} \\ \dots \\ 1 \\ \dots \\ e^{i(-l+1)(\phi+\alpha)} \\ e^{i(-l)(\phi+\alpha)} \end{pmatrix} \quad (26)$$

と表せる。指標  $\chi(C_n)$  はこの変換行列の対角項の和であるので、単純な級数和の計算により、

$$\chi(C_n) = \sum_{m=-l}^l e^{mi\alpha} = \frac{\sin\left(\left(l+\frac{1}{2}\right)\alpha\right)}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (\alpha = 2\pi/n) \quad (27)$$

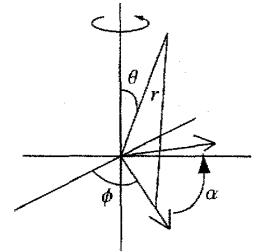


図 5: 基底関数  $e^{im\phi}$  に対する回転操作  $C_n(\alpha = 2\pi/n)$ .

となる。 $f$  電子系ではスピン・軌道相互作用が大きく  $J$  が良い量子数となるので、

$$\chi(C_n) = \frac{\sin\left(\left(J + \frac{1}{2}\right)\alpha\right)}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (\alpha = 2\pi/n) \quad (28)$$

とすればよい。

以上のことを踏まえて、立方晶  $O$  群での結晶場分裂について考える。まず表 4 に  $O$  群の指標表を示す。この表を理解するために、ここで 2 価表現について簡単に説明しておく。本項の最初にとりあげた正方形の対称操作の場合、 $360^\circ$  回転すると当然元の位置に戻る。このように、座標（軌道関数）の変換において  $360^\circ$  回転によって何も変わらない対称操作を、恒等操作  $E$  とした。しかし、変換されるものがスピン関数の場合には  $360^\circ$  回転により符号が変わり、 $720^\circ$  回転したときに初めて元に戻る。このとき  $360^\circ$  回転の対称操作を  $R$ 、 $720^\circ$  回転を  $E$  とする。回転  $E$  と  $R$  に対して異なる変換行列（表現行列）が得られるので、このような表現は 2 価表現と呼ばれる。表 4 の  $O$  群の指標表において、 $\Gamma_1 \sim \Gamma_5$  は軌道関数を基底とする表現（1 価表現）であり、 $\Gamma_6 \sim \Gamma_8$  はスピン関数を基底とする 2 価表現である。また 2 価表現のとき、軌道関数の元々の対称操作群のすべての要素に、 $360^\circ$  度回転  $R$  を与えた群（表 4 の 2 行目、 $4C_3^2R$ 、 $4C_3R$  等）を加えた群を 2 重群と呼ぶ。これに対して軌道関数の対称操作群は 1 重群である。2 重群の位数は、1 重群の位数の 2 倍である。 $4f$  電子の波動関数は、電子数が偶数（ $J$  が整数）の場合には軌道関数に、電子数が奇数（ $J$  が半整数）の場合スピン関数になる。2 価表現  $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$  の恒等操作  $E$  の指標（＝縮重度）が必ず 2 の倍数になっているのは、 $4f$  電子の数が奇数のときのクラマース縮退に対応する。

表 4:  $O$  群の指標表.

$O$	$E$	$R$	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$3C_4$	$3C_4^3$	$6C_2'$
			$4C_3^2R$	$4C_3R$	$3C_2R$	$3C_4^3R$	$3C_4R$	$6C_2'R$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_3$	2	2	-1	-1	2	0	0	0
$\Gamma_4$	3	3	0	0	-1	1	1	-1
$\Gamma_5$	3	3	0	0	-1	-1	-1	1
$\Gamma_6$	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
$\Gamma_7$	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
$\Gamma_8$	4	-4	-1	1	0	0	0	0

#### 立方晶 $O$ 群での $Ce^{3+}$ の結晶場分裂

まず、立方晶  $O$  群での  $Ce^{3+}$  ( $J = 5/2$ ) の結晶場分裂について考える。各対称操作の指標は次のように計算できる。恒等操作  $E$  の指標は  $J$  多重項の縮重度を表わしているので  $2J+1$  である。

$$E : 2J+1 = 2 \cdot \frac{5}{2} + 1 = 6 \quad (29)$$

$$\begin{aligned} C_3^2R : \chi\left(\frac{2\pi}{3}\right) &= \frac{\sin\left(3 \cdot \frac{2\pi}{3}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{3}\right)} = 0 & C_4^3R : \chi\left(\frac{\pi}{2}\right) &= \frac{\sin\left(3 \cdot \frac{\pi}{2}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{\pi}{2}\right)} = \frac{-1}{\frac{1}{\sqrt{2}}} = -\sqrt{2} \\ C_3R : \chi\left(\frac{4\pi}{3}\right) &= \frac{\sin\left(3 \cdot \frac{4\pi}{3}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{4\pi}{3}\right)} = 0 & C_4R : \chi\left(\frac{3\pi}{2}\right) &= \frac{\sin\left(3 \cdot \frac{3\pi}{2}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{3\pi}{2}\right)} = \frac{1}{\frac{1}{\sqrt{2}}} = \sqrt{2} \\ C_2R : \chi(\pi) &= \frac{\sin(3 \cdot \pi)}{\sin\left(\frac{1}{2} \cdot \pi\right)} = 0 & C_2'R : \chi(\pi) &= \frac{\sin(3 \cdot \pi)}{\sin\left(\frac{1}{2} \cdot \pi\right)} = 0 \end{aligned} \quad (30)$$

表 5 の  $J = 5/2$  多重項の表現が  $O$  群の可約表現になっているので、これを  $O$  群について簡約すればよい。 $Ce$  は  $J$  が半整数、すなわちスピン関数になるので、 $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$  の二重群を考える。ここで、 $M$  を全対称操作の数とすると、

$$\begin{aligned} M_{\Gamma_6} &= (6 \times 2) + ((-6) \times (-2)) + ((-\sqrt{2}) \times \sqrt{2} \times 6) + (\sqrt{2} \times (-\sqrt{2}) \times 6) = 0 \\ M_{\Gamma_7} &= M_{\Gamma_8} = 48 \end{aligned} \quad (31)$$

表 5: O 群の対称操作に対する  $J = 5/2$  多重項の指標.

	$E$	$R$	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$3C_4$	$3C_4^3$	$6C_2'$
			$4C_3^2R$	$4C_3R$	$3C_2R$	$3C_4^3R$	$3C_4R$	$6C_2'R$
$J=5/2$	6	-6	0	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0

$$M = 1 + 1 + 8 + 8 + 6 + 6 + 6 + 12 = 48 \quad (32)$$

より,

$$c_{\Gamma_6} = \frac{Mc_{\Gamma_6}}{M} = 0, \quad c_{\Gamma_7} = \frac{Mc_{\Gamma_7}}{M} = 1, \quad c_{\Gamma_8} = \frac{Mc_{\Gamma_8}}{M} = 1 \quad (33)$$

であり, すなわち  $J = 5/2$  の可約表現  $\Pi_{J=5/2}$  は

$$\Pi_{J=5/2} = \Gamma_7(2) \oplus \Gamma_8(4) \quad (34)$$

と簡約された。括弧内の数字は縮重度を表し, 表 4 にあるそれぞれの既約表現の  $E$  の指標と同じ値である。これから,  $J = 5/2$  の 6 重縮退が立方晶 O 群の結晶場によって  $\Gamma_7$  二重項と  $\Gamma_8$  四重項に分裂することが分かる。

#### 立方晶 O 群での $\text{Pr}^{3+}$ の結晶場分裂

次に, 立方晶 O 群での  $\text{Pr}^{3+}$  ( $J = 4$ ) の結晶場分裂について考える。基本的な考え方は Ce の場合と同じであるが, 電子数が偶数 ( $J$  が整数) なので, 既約表現は  $\Gamma_1 \sim \Gamma_5$  に対応する。

$$E : 2J + 1 = 2 \cdot 4 + 1 = 9 \quad (35)$$

$$\begin{aligned} C_3 : \chi\left(\frac{2\pi}{3}\right) &= \frac{\sin\left(\frac{9}{2} \cdot \frac{2\pi}{3}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{3}\right)} = 0 & C_4 : \chi\left(\frac{\pi}{2}\right) &= \frac{\sin\left(\frac{9}{2} \cdot \frac{\pi}{2}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{\pi}{2}\right)} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 1 \\ C_3^2 : \chi\left(\frac{4\pi}{3}\right) &= \frac{\sin\left(\frac{9}{2} \cdot \frac{4\pi}{3}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{4\pi}{3}\right)} = 0 & C_4^3 : \chi\left(\frac{3\pi}{2}\right) &= \frac{\sin\left(\frac{9}{2} \cdot \frac{3\pi}{2}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{3\pi}{2}\right)} = \frac{-1}{\sqrt{2}} = 1 \\ C_2 : \chi(\pi) &= \frac{\sin\left(\frac{9}{2} \cdot \pi\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \cdot \pi\right)} = \frac{1}{1} = 1 & C_2' : \chi(\pi) &= \frac{\sin\left(\frac{9}{2} \cdot \pi\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \cdot \pi\right)} = \frac{1}{1} = 1 \end{aligned} \quad (36)$$

表 6: O 群の対称操作に対する  $J = 4$  多重項の指標.

	$E$	$R$	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$3C_4$	$3C_4^3$	$6C_2'$
			$4C_3^2R$	$4C_3R$	$3C_2R$	$3C_4^3R$	$3C_4R$	$6C_2'R$
$J=4$	9	(9)	0	0	1	1	1	1

$$\begin{aligned} Mc_{\Gamma_1} &= (9 \times 1) + (1 \times 1 \times 3) + (1 \times 1 \times 3) + (1 \times 1 \times 3) + (1 \times 1 \times 6) = 24 \\ Mc_{\Gamma_2} &= 0 \end{aligned} \quad (37)$$

$$Mc_{\Gamma_3} = Mc_{\Gamma_4} = Mc_{\Gamma_5} = 24$$

$$M = 1 + 4 + 4 + 3 + 3 + 3 + 6 = 24 \quad (38)$$

より,

$$c_{\Gamma_2} = 0, \quad c_{\Gamma_1} = c_{\Gamma_3} = c_{\Gamma_4} = c_{\Gamma_5} = 1 \quad (39)$$

であり, すなわち  $J = 4$  の可約表現  $\Pi_{J=4}$  は

$$\Pi_{J=4} = \Gamma_1(1) \oplus \Gamma_3(2) \oplus \Gamma_4(3) \oplus \Gamma_5(3) \quad (40)$$



と簡約された。 $\text{Pr}^{3+}$  の立方晶系点群  $O_h$  における結晶場分裂としてよく知られた結果であり、後で示す反強四極子秩序物質  $\text{PrPb}_3$  はその一つの例である。参考までに、32 点群すべてにおける  $\text{Pr}^{3+}$  イオンの結晶場分裂を表 7 にまとめる。 $\text{Ce}^{3+}$  の結晶場は正方晶系より対称性の低い点群ではいずれも 3 つのクラマース二重項に分裂するのに対し、 $\text{Pr}^{3+}$  では点群によって多彩な結晶場分裂が見られる。例えば、三方晶系まで対称性が低下しても非クラマース二重項は存在し、これらはクラマース二重項とは異なり磁気双極子より高次の多極子を持っている。したがって、基底状態が非クラマース二重項の系では多極子はその物性に大きな影響を与える。多極子については次節で説明する。

表 7:  $\text{Pr}^{3+}$  イオンの 32 点群における結晶場分裂

晶系	結晶点群	結晶場準位
立方晶系 (cubic)	$O_h, O, T_d$	$\Gamma_1(1) \oplus \Gamma_3(2) \oplus \Gamma_4(3) \oplus \Gamma_5(3)$
	$T_h, T$	$\Gamma_1(1) \oplus \Gamma_{23}(2) \oplus 2\Gamma_4(3)$
正方晶系 (tetragonal)	$D_{4h}, D_4, D_{2d}, C_{4v}$	$2\Gamma_1(1) \oplus \Gamma_2(1) \oplus \Gamma_3(1) \oplus \Gamma_4(1) \oplus 2\Gamma_5(2)$
	$C_{4h}, S_4, C_4$	$3\Gamma_1(1) \oplus 2\Gamma_2(1) \oplus 2\Gamma_3(1) \oplus 2\Gamma_4(1)$
斜方晶系 (直方晶系, orthorhombic)	$D_{2h}, D_2, C_{2v}$	$3\Gamma_1(1) \oplus 2\Gamma_2(1) \oplus 2\Gamma_3(1) \oplus 2\Gamma_4(1)$
六方晶系 (hexagonal)	$D_{6h}, D_6, D_{3h}, C_{6v}$	$\Gamma_1(1) \oplus \Gamma_3(1) \oplus \Gamma_4(1) \oplus \Gamma_5(2) \oplus 2\Gamma_6(2)$
	$C_{6h}, C_{3h}, C_6$	$\Gamma_1(1) \oplus 2\Gamma_2(1) \oplus 2\Gamma_{34}(2) \oplus \Gamma_{56}(2)$
三方晶系 (trigonal)	$D_{3d}, D_3, C_{3v}$	$2\Gamma_1(1) \oplus \Gamma_2(1) \oplus 3\Gamma_3(2)$
	$C_{3i}(S_6), C_3$	$3\Gamma_1(1) \oplus 3\Gamma_{23}(2)$
単斜晶系 (monodinic)	$C_{2h}, C_s(C_{1h}), C_2$	$5\Gamma_1(1) \oplus 4\Gamma_2(1)$
三斜晶系 (triclinic)	$C_i(S_2), C_1$	$9\Gamma_1(1)$

### 2.3 立方晶 $O$ 群における結晶場準位のエネルギースキーム

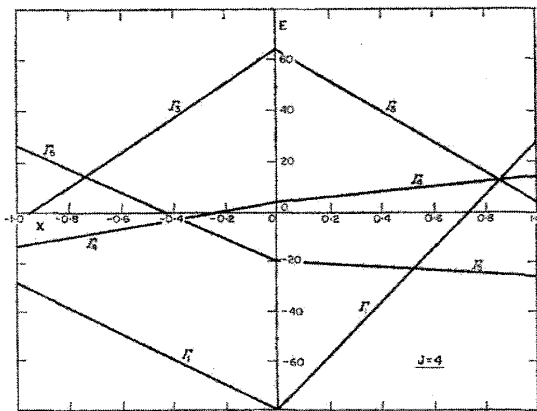
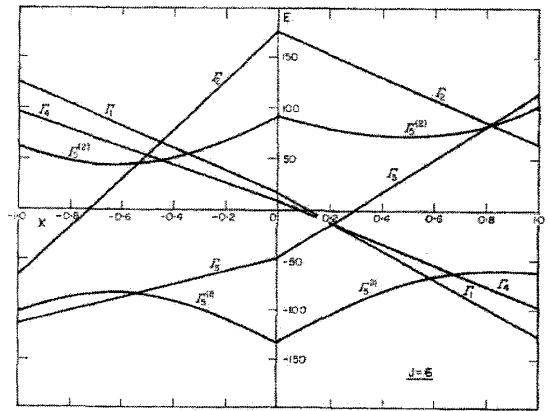
上記の結晶場の群論的取り扱いでは、基底  $J$  多重項が対称性によってどのように簡約されるかが分かった。しかし、群論では、結晶場により分裂した準位のエネルギーに関する情報までは得られない。ここでは、立方晶  $O$  群における結晶場準位のエネルギーについて紹介する。

立方晶  $O$  群での結晶場ハミルトニアンは、以下のように書ける。

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (41)$$

ここでは、式 (3) と同様、 $O_n^m$  はスティーブンス等価演算子、 $B_n^m$  は結晶場パラメータである。この式はパラメータ  $W$  と  $x$  を用いて、

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = W \left[ x \frac{O_4^0 + 5O_4^4}{F(4)} + (1 - |x|) \frac{O_6^0 - 21O_6^4}{F(6)} \right] \quad (42)$$

図 6:  $J = 4$  における結晶場分裂の様子 [6]。図 7:  $J = 6$  における結晶場分裂の様子 [6]。

と書き表すことができる。ここで  $F(4)$  と  $F(6)$  は定数である [6]。  $W$  は分裂の全体の大きさを決めるスケール因子であるので、パラメータ  $x$  だけで結晶場分裂の仕方が決まる。この  $x$  をパラメータとして、  $\text{Pr}^{3+}$  ( $J=4$ ) の結晶場分裂を図 6 に示す [6]。この図は、論文 [6] の著者である K. R. Lea, M. J. M. Leask, W. P. Wolf の頭文字をとって、"LLW" の図と呼ばれることもある。例えば、  $W$  が正で  $x=0$  であれば、結晶場準位はエネルギーの低い方から  $\Gamma_1$  一重項、  $\Gamma_5$  三重項、  $\Gamma_4$  三重項、  $\Gamma_3$  二重項の順に並ぶ。もし  $W$  が負であれば、図 6 の縦軸を逆転してみればよい。参考までに、  $\text{Tm}^{3+}$  ( $L=5, S=1, J=L+S=6$ ) における結晶場分裂を図 7 に示す。ここで基底状態となりうるのは、  $\Gamma_1$  一重項、  $\Gamma_2$  一重項、  $\Gamma_3$  二重項、  $\Gamma_5$  三重項のいずれかである。実際の化合物における結晶場分裂は、磁化率や磁化、比熱、非弾性中性子散乱の磁気励起スペクトルのすべてを再現する最適なパラメータ  $W$  と  $x$  を選ぶように決定する。

## 2.4 立方晶 $O$ 群における $\text{Pr}^{3+}$ の結晶場とマクロ物性

ここで、  $4f^2$  電子配位をもつ  $\text{Pr}^{3+}$  ( $J=4$ ) の立方晶  $O$  群における結晶場と磁化率・比熱の関係をみてみよう。上述した通り、  $\text{Pr}^{3+}$  の 9 重に縮退した基底  $J$  多重項は、立方晶  $O$  群での結晶場により  $\Gamma_1$  一重項、  $\Gamma_3$  二重項、  $\Gamma_4$  三重項、  $\Gamma_5$  三重項の 4 つに分裂する。それぞれの波動関数は以下の表 8 の通りである。これらの波動関数はいずれも  $W$  と  $x$  にはよらない。基底  $J$  多重項は  $x$  をパラメータとして図 6 のように分裂するが、実際に最もエネルギーが低い状態である結晶場基底状態となれるのは  $\Gamma_1$  一重項、  $\Gamma_3$  二重項、  $\Gamma_5$  三重項の 3 つのうちのいずれかである。

表 8:  $\text{Pr}^{3+}$  イオンの立方晶  $O$  群における結晶場準位の既約表現と波動関数、  $J_z$  の期待値

既約表現	波動関数	$J_z$
$\Gamma_1$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{6}} +4\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{3}} 0\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{6}} -4\rangle$	0
$\Gamma_3$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{6}} +4\rangle - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{3}} 0\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{6}} -4\rangle$	0
	$\sqrt{\frac{1}{2}} +2\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}} -2\rangle$	0
$\Gamma_4$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2}} +3\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{2}} +1\rangle$	$\pm\frac{1}{2}$
	$\sqrt{\frac{1}{2}} +4\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}} -4\rangle$	0
$\Gamma_5$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{2}} +3\rangle - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2}} +1\rangle$	$\pm\frac{5}{2}$
	$\sqrt{\frac{1}{2}} +2\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}} -2\rangle$	0

それでは、結晶場基底状態が  $\Gamma_1$  一重項、  $\Gamma_3$  二重項、  $\Gamma_5$  三重項のそれぞれの場合について、磁化率と比熱がどのように振る舞うかみてみよう。まず結晶場パラメータ  $W$  と  $x$  を適当に決めて、結晶場基底状態と第一励起状態のエネルギー差が約 60 K、結晶場分裂の全体のエネルギー幅が 100~150 K となるような結晶場モデルを考える。ここでは、図 8 に示したように、(a)  $\Gamma_1$  一重項、(b)  $\Gamma_3$  二重項、(c)  $\Gamma_5$  三重項が基底状態となるモデルを用いて、それぞれ磁化率と比熱の温度変化について計算する。

まず、図 9 の上図に磁化率の温度変化を示す。表 8 にあるように  $J_z$  の期待値がゼロ、つまり非磁性である  $\Gamma_1$  と  $\Gamma_3$  が基底状態の場合、磁化率は低温に向かって一定値に近づく。これは、式 (7) の第二項の Van-Vleck 項が低温で支配的になったためである。一方、  $J_z$  の期待値が  $\pm 5/2$  である  $\Gamma_5$  基底状態の磁化率は低温に向かって発散的に上昇するが、これは式 (7) の第一項の Curie 項が低温まで支配的であることによる。また、ここでは結晶場分裂の全体のエネルギー幅を 100~150 K 程度としたため、図 9 の下図に示した逆磁化率はいずれも 100

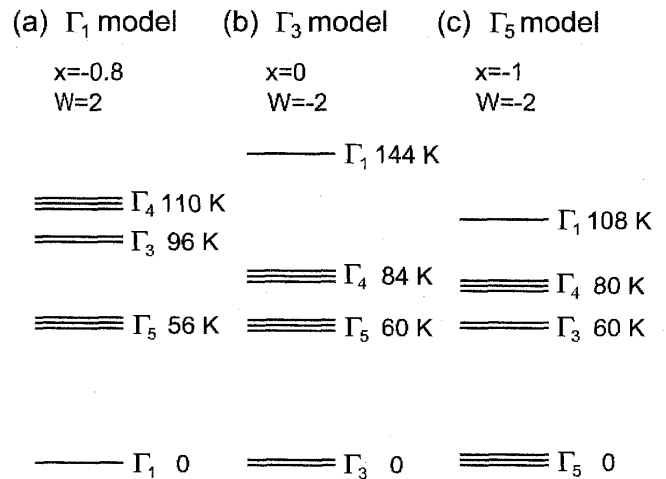


図 8: 立方晶  $O$  群における  $\text{Pr}^{3+}$  の結晶場分裂モデル。結晶場基底状態はそれぞれ (a)  $\Gamma_1$  一重項、(b)  $\Gamma_3$  二重項、(c)  $\Gamma_5$  三重項である。

K 以上で Curie 則にしたがい、温度に対して線形的に振る舞う。結晶場分裂の全体のエネルギー幅がもっと大きい場合には、磁化率はより高温側で Curie 則にしたがう。

次に、比熱の温度変化についてみてみよう。比熱は式 (9), (10) により計算できる。図 10 の上図に比熱  $C$  の温度変化を示す。いずれも 30~40 K 付近にショットキーピークがみられる。次に、図 10 の下図に比熱を温度で割った  $C/T$  (左軸) とそれを温度積分することで見積られるエントロピー (右軸) の温度変化を示す。 $C/T$  のピークの位置は  $C$  でみられたピークよりも若干低温側にシフトする。エントロピーは、 $T=0$  でゼロから温度上昇とともに増加し、いずれの場合も 100 K 以上ではほぼ一定値に達する。エントロピーが一定値に達する温度は、磁化率が Curie 則にしたがう温度範囲を考えた時と同様、だいたい結晶場分裂の全体のエネルギー幅の大きさに対応する。ここで見積られたエントロピーの温度変化について着目すべき点は、基底状態によって高温で到達する値が異なっていることである。図 10 の下図から分かるように、この到達する値はそれぞれ  $\Gamma_1$  一重項で  $R \ln 9$ ,  $\Gamma_3$  二重項で  $R \ln(9/2)$ ,  $\Gamma_5$  三重項で  $R \ln 3$  となる。この値の違いは、上記の二準位系の計算でも述べたように、基底状態の縮重度が考慮されていないことによる。例えば  $\Gamma_3$  二重項の場合には基底状態の縮重度が 2 であるので、 $R \ln(9/2) + R \ln 2 = R \ln 9$  となる。 $\Gamma_5$  三重項の場合にも基底状態の縮重度 3 を考慮して、 $R \ln 3 + R \ln 3 = R \ln 9$  である。よって、結晶場基底状態によらず、結晶場分裂のエネルギー幅に対して十分に高い温度では、 $\text{Pr}^{3+}$  の 9 重に縮退した基底  $J$  多重項から期待される  $R \ln 9$  のエントロピーに達する。これらの様子は、図 10 の下図の太矢印で示したように、式 (9) と (10) から求めたエントロピーに基底状態の縮重度の分を足し合わせることで理解できる。一方、図からも分かるように、基底状態の縮重度の分を足し合わせると  $T=0$  で有限なエントロピーが存在することになってしまう。しかし実際は、低温で磁気秩序や多極子秩序などの相転移が起こることによってこの分のエントロピーは消費され、 $T=0$  ではゼロとなる。

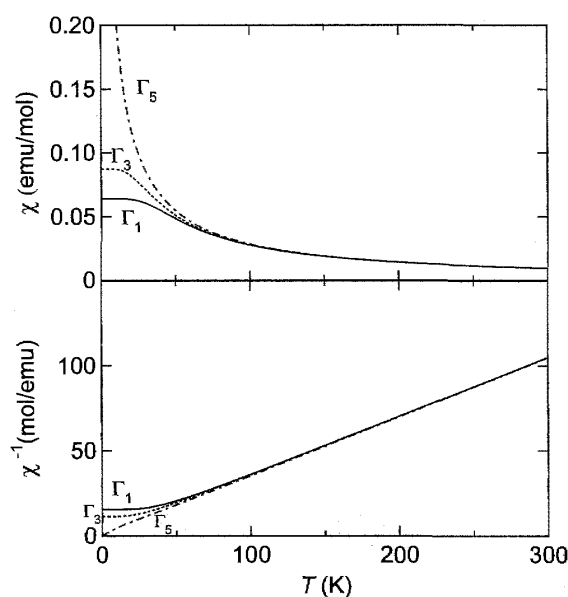


図 9:  $\text{Pr}^{3+}$  の立方晶  $O$  群における磁化率 (上) と逆磁化率 (下) の温度変化。

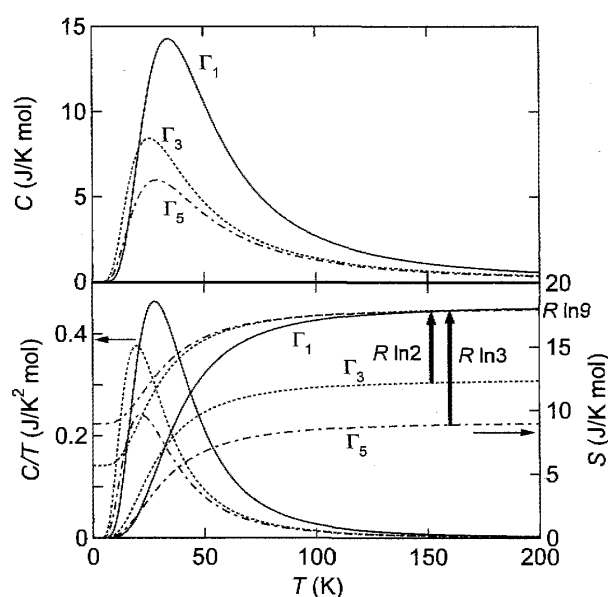


図 10:  $\text{Pr}^{3+}$  の立方晶  $O$  群における比熱 (上) とエントロピー (下) の温度変化。

### 3 多極子自由度

#### 3.1 多極子とは

まず  $\text{Ce}^{3+}$  を含む系における多極子自由度について考える。上記のとおり、 $J = 5/2$  の6重に縮退した基底  $J$  多重項は、立方晶  $O$  群の結晶場によって  $\Gamma_7$  二重項と  $\Gamma_8$  四重項に分裂する。このうち  $\Gamma_7$  二重項はクラマース縮退のみを有するが、 $\Gamma_8$  四重項はクラマース縮退に加えて電荷分布の異なる2つの軌道から構成されている（図 11）。もし基底状態が図のように  $\Gamma_8$  であれば、系には軌道自由度が残る。この軌道縮退を有した状態は、電気四極子、磁気八極子などの高次の多極子を用いることで表現できる。

$f$  電子系では一般にスピン・軌道相互作用が結晶場効果に比べてはるかに強いので、全角運動量  $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$  で状態が指定される。基底多重項の秩序変数として一番に考えられるものは、磁気双極子モーメント ( $J_x, J_y, J_z$ ) である。しかし、 $J$  の二次以上の積の演算子も秩序変数になり得る。これが、多極子である。 $J$  が二次、三次、四次の順に、それぞれ四極子、八極子、十六極子となる。表 9 に立方晶  $O$  群の既約表現で分類した四極子演算子を、図 12 に立方対称表現による電気四極子の5成分を示す。次数  $p$  のとき秩序変数の数は  $2p+1$  個となる。各次数での秩序変数を表 10 に示す。また独立自由度の個数は  $(2J+1)^2 - 1$  となるので、 $J = 5/2$  で 35、 $J = 4$  で 80 となる。この自由度の数の多さが、 $f$  電子状態の複雑さの根源とも言える。

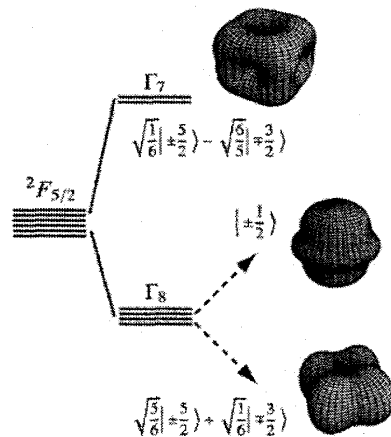


図 11:  $^2F_{5/2}$  基底多重項の立方対称結晶場による分裂と波動関数及び電荷分布。

表 9: 立方晶  $O$  群の既約表現で分類した四極子演算子。

対称性	四極子演算子
$\Gamma_3$	$O_2^0 = \frac{1}{2}(2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2)$ $O_2^2 = \frac{\sqrt{3}}{2}(J_x^2 - J_y^2)$
$\Gamma_5$	$O_{xy} = \frac{\sqrt{3}}{2}(J_x J_y + J_y J_x)$ $O_{yz} = \frac{\sqrt{3}}{2}(J_y J_z + J_z J_y)$ $O_{zx} = \frac{\sqrt{3}}{2}(J_z J_x + J_x J_z)$

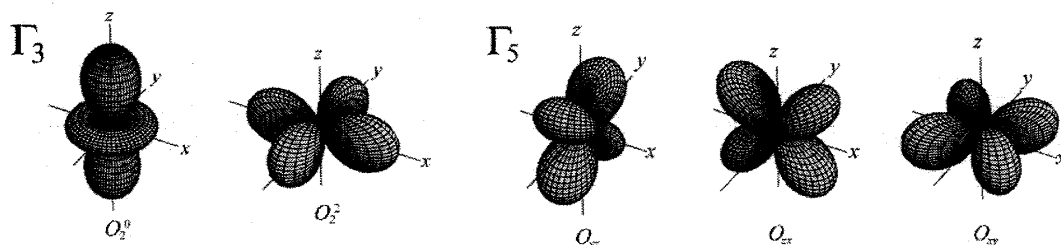


図 12: 立方対称表現による電気四極子の5成分。

表 10: 立方晶  $O$  群における秩序変数。

	次数 $p$	秩序変数
磁気双極子 (magnetic dipole)	1	$J_x, J_y, J_z$
電気四極子 (electric quadrupole)	2	$O_2^0, O_2^2, O_{yz}, O_{zx}, O_{xy}$
磁気八極子 (magnetic octupole)	3	$T_{xyz}, T_x^\alpha, T_y^\alpha, T_z^\alpha, T_x^\beta, T_y^\beta, T_z^\beta$
電気十六極子 (electric hexadecapole)	4	$H^0, H_u, H_v, H_x^\alpha, H_y^\alpha, H_z^\alpha, H_x^\beta, H_y^\beta, H_z^\beta$

### 3.2 群論の応用: 独立な多極子

$f$  電子系において、多極子の独立自由度の個数が  $(2J+1)^2 - 1$  と非常に多いことは述べた。しかし多くの場合、低温の相転移に寄与するのは結晶場によって分裂した準位のうち基底と低エネルギーの準位のみである [3, 4]。この場合、独立な多極子の数を大幅に減らすことができる。例として、 $\text{CeB}_6$  のように、立方晶の Ce 化合物において  $\Gamma_8$  四重項が基底をとり、励起準位  $\Gamma_7$  二重項が基底から数百 K 離れている場合を考える。励起準位が十分離れているため、基底の  $\Gamma_8$  四重項のみが低温の相転移に寄与していると考えられる。このとき、多数の多極子のうち、 $\Gamma_8$  内で行列要素を持たないもの、または他の多極子の行列表示（の線形結合）に還元できるものを、除外することができる。

4 重縮退の  $\Gamma_8$  状態を  $\phi_m (m = 1-4)$  とするとき、 $\Gamma_8$  内での演算子 ( $\alpha$  番目) は、

$$X^\alpha = \sum_{mn} C_{mn}^\alpha |\phi_m\rangle \langle \phi_n| \quad (43)$$

と書ける。したがって、恒等演算子を 1 つ除いて、独立な演算子の個数は  $4 \times 4 - 1 = 15$  であるはずであり、その既約表現は積表現の簡約の問題としてとらえることができる。

$\Gamma_8$  の積表現  $\Gamma_8 \otimes \Gamma_8$  は表 11 のようになる。積表現の指標は、単純に値を掛け算したものである。

表 11:  $O$  群での  $\Gamma_8$  及びその積表現  $\Gamma_8 \otimes \Gamma_8$  の指標表.

$\Gamma_8$	4	-4	-1	1	0	0	0	0
$\Gamma_8 \otimes \Gamma_8$	16	16	1	1	0	0	0	0

この指標から、 $\Gamma_8 \otimes \Gamma_8$  を表 4 の  $O$  群の指標表を用いて簡約すると、

$$\begin{aligned} Mc_{\Gamma_1} &= (16 \times 1) + (16 \times 1) + (1 \times 1 \times 8) + (1 \times 1 \times 8) = 48 \\ Mc_{\Gamma_2} &= Mc_{\Gamma_3} = 48 \end{aligned} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} Mc_{\Gamma_4} &= Mc_{\Gamma_5} = 96 \\ M &= 1 + 1 + 8 + 8 + 6 + 6 + 6 + 12 = 48 \end{aligned} \quad (45)$$

これらの計算より

$$c_{\Gamma_1} = c_{\Gamma_2} = c_{\Gamma_3} = 1, \quad c_{\Gamma_4} = c_{\Gamma_5} = 2 \quad (46)$$

$$\therefore \Gamma_8 \otimes \Gamma_8 \rightarrow \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus 2\Gamma_4 \oplus 2\Gamma_5 \quad (47)$$

となる。ここで  $\Gamma_1$  は恒等演算子である。従って自由度は、磁気双極子の  $\Gamma_4 (J_x, J_y, J_z)$ 、電気四極子の  $\Gamma_3 (O_2^0, O_2^2)$  と  $\Gamma_5 (O_{yz}, O_{zx}, O_{xy})$ 、磁気八極子の  $\Gamma_2 (T_{xyz})$ 、 $\Gamma_4 (T_x^\alpha, T_y^\alpha, T_z^\alpha)$ 、 $\Gamma_5 (T_x^\beta, T_y^\beta, T_z^\beta)$  の合計 15 個となる。

次に、 $\text{Pr}^{3+}$  の立方晶  $O$  群の結晶場で基底状態となりうる非クラマース  $\Gamma_3$  二重項と  $\Gamma_1$  一重項の例を考えてみよう。 $\Gamma_3$  二重項が基底状態となっているものに反強四極子秩序を示す  $\text{PrPb}_3$  がある。

表 12:  $O$  群での  $\Gamma_3$  及びその積表現  $\Gamma_3 \otimes \Gamma_3$  の指標表.

$\Gamma_3$	2	(2)	-1	-1	2	0	0	0
$\Gamma_3 \otimes \Gamma_3$	4	(4)	1	1	4	0	0	0

この指標から、 $\Gamma_3 \otimes \Gamma_3$  を表 4 の  $O$  群の指標表を用いて簡約すると、

$$\begin{aligned} Mc_{\Gamma_1} &= (4 \times 1) + (1 \times 1 \times 4) + (1 \times 1 \times 4) + (4 \times 1 \times 3) = 24 \\ Mc_{\Gamma_2} &= Mc_{\Gamma_3} = 24 \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{aligned} Mc_{\Gamma_4} &= Mc_{\Gamma_5} = 0 \\ M &= 1 + 4 + 4 + 3 + 3 + 3 + 6 = 24 \end{aligned} \quad (49)$$

これらの計算より

$$c_{\Gamma_1} = c_{\Gamma_2} = c_{\Gamma_3} = 1, \quad c_{\Gamma_4} = c_{\Gamma_5} = 0, \quad (50)$$

$$\therefore \Gamma_3 \otimes \Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \quad (51)$$

となる。ここでも  $\Gamma_1$  は恒等演算子である。従って、非クラマース  $\Gamma_3$  二重項は磁気双極子を持たず、 $\Gamma_3$  の電気四極子  $O_2^0, O_2^2$  と  $\Gamma_2$  の磁気八極子  $T_{xyz}$  を持つことが分かる。結晶場基底状態が  $\Gamma_3$  二重項である  $\text{PrPb}_3$  は  $T_Q = 0.4 \text{ K}$  で反強四極子秩序を示すが、その秩序変数は電気四極子  $O_2^0$  である。

さらに、 $\Gamma_1$  一重項が基底状態をとる  $\text{Pr}$  充填スクッテルダイトの場合もを考えてみよう。重い電子超伝導体  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  では、基底状態の  $\Gamma_1$  一重項と第一励起状態の  $\Gamma_4$  三重項とのエネルギー差が  $8 \text{ K}$  と小さいため、擬四重項とみなすことができる。したがって、その独立自由度を計算するためには、 $\Gamma_1 \oplus \Gamma_4$  の積表現  $(\Gamma_1 \oplus \Gamma_4) \times (\Gamma_1 \oplus \Gamma_4)$  について考えればよい。 $\text{Pr}$  スクッテルダイトにおいて  $\text{Pr}$  サイトの点群は立方晶  $T_h$  群であるが、これまで同様の群で考えることにする。指標は表 13 のようになる。和表現の指標は、積表現と同じように単純に値を足し合わせたものである。

表 13: 擬四重項  $\Gamma_1 \oplus \Gamma_4$  及びその積表現  $(\Gamma_1 \oplus \Gamma_4) \otimes (\Gamma_1 \oplus \Gamma_4)$  の指標表。

$\Gamma_1$	1	(1)	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_4$	3	(3)	0	0	-1	1	1	-1
$\Gamma_1 \oplus \Gamma_4$	4	(4)	1	1	0	2	2	0
$(\Gamma_1 \oplus \Gamma_4) \otimes (\Gamma_1 \oplus \Gamma_4)$	16	(16)	1	1	0	4	4	0

この指標から、 $(\Gamma_1 \oplus \Gamma_4) \otimes (\Gamma_1 \oplus \Gamma_4)$  を表 4 の  $O$  群の指標表を用いて簡約すると、

$$\begin{aligned}
 Mc_{\Gamma_1} &= (16 \times 1) + (1 \times 1 \times 4) + (1 \times 1 \times 4) + (4 \times 1 \times 3) + (4 \times 1 \times 3) = 48 \\
 Mc_{\Gamma_2} &= 0 \\
 Mc_{\Gamma_3} &= 24 \\
 Mc_{\Gamma_4} &= 72 \\
 Mc_{\Gamma_5} &= 24
 \end{aligned} \tag{52}$$

$$M = 1 + 4 + 4 + 3 + 3 + 3 + 6 = 24 \tag{53}$$

これらの計算より

$$c_{\Gamma_2} = 0, c_{\Gamma_3} = c_{\Gamma_5} = 1, c_{\Gamma_1} = 2, c_{\Gamma_4} = 3 \tag{54}$$

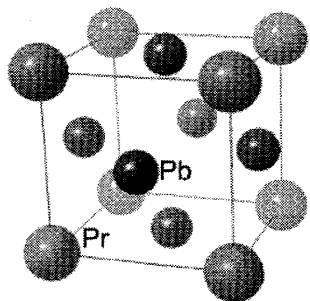
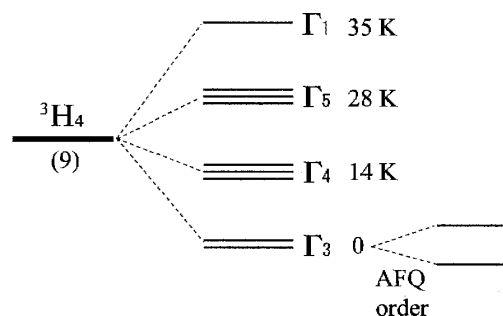
$$\therefore (\Gamma_1 \oplus \Gamma_4) \otimes (\Gamma_1 \oplus \Gamma_4) \rightarrow 2\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus 3\Gamma_4 \oplus \Gamma_5 \tag{55}$$

となる。ここで、2つの  $\Gamma_1$  のうち1つは恒等演算子である。従って、磁気双極子  $\Gamma_4 (J_x, J_y, J_z)$ 、電気四極子の  $\Gamma_3 (O_2^0, O_2^2)$  と  $\Gamma_5 (O_{yz}, O_{zx}, O_{xy})$ 、磁気八極子の  $\Gamma_4 (T_x^\alpha, T_y^\alpha, T_z^\alpha)$ 、電気十六極子の  $\Gamma_1 (H^0)$  と  $\Gamma_4 (H_x^\alpha, H_y^\alpha, H_z^\alpha)$  の合計 15 個の自由度を持つ。

## 4 $\text{PrPb}_3$ : 非磁性 $\Gamma_3$ 基底二重項と反強四極子秩序

### 4.1 結晶構造と結晶場

$\text{PrPb}_3$  は単純立方晶  $\text{AuCu}_3$  型の結晶構造を持つ。図 13 のように、 $\text{Pr}$  は単位格子のコーナーに位置しており、 $\text{Pr}$  サイトの点群は立方晶  $O_h$  群である。上述したとおり、 $\text{Pr}^{3+} (J=4)$  の 9 重に縮退した基底  $J$  多重項は、立方晶  $O_h$  群での結晶場効果により  $\Pi_{J=4} = \Gamma_1(1) \oplus \Gamma_3(2) \oplus \Gamma_4(3) \oplus \Gamma_5(3)$  に簡約される。結晶場によるエネルギー準位の分裂は、非弾性中性子散乱実験から図 14 のように決定され [7]、基底状態は非磁性の  $\Gamma_3$  二重項、第一励起状態は  $\Gamma_4$  三重項である。すでに述べたように、基底状態となっている  $\Gamma_3$  二重項は、 $\Gamma_3$  対称性の四極子  $O_2^0, O_2^2$  と  $\Gamma_2$  対称性の八極子  $T_{xyz}$  の自由度を持っている。ここで熱力学第 3 法則により、 $T \rightarrow 0$  において  $\Gamma_3$  の二重縮退は何かの機構により解かれなければならない。 $\text{PrPb}_3$  では、 $\Gamma_3$  二重項が持つ四極子のサイト間相互作用により、 $T_Q = 0.4 \text{ K}$  で四極子が交替的に空間配列し、この状態を反強四極子 (Antiferroquadrupole, AFQ) 秩序と呼ぶ。この AFQ 秩序により  $\Gamma_3$  二重項の縮退は解かれる。AFQ 秩序については文献 [8, 9] に詳しい解説があるので、そちらも参考にしたい。

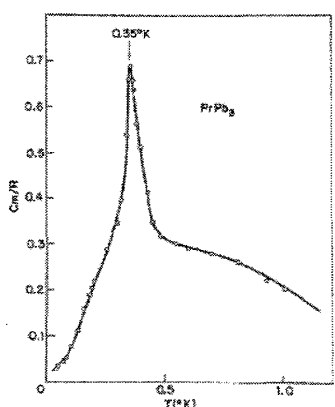
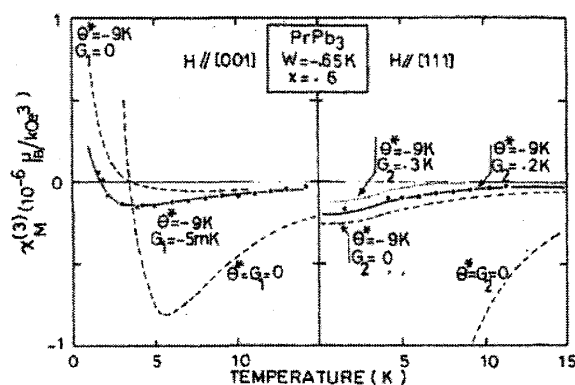
図 13: 立方晶  $\text{AuCu}_3$  型結晶構造。図 14:  $\text{PrPb}_3$  のエネルギー準位。点群  $O_h$  の結晶場効果により 4 つに分裂し、さらに基底状態の  $\Gamma_3$  二重項は AFQ 秩序によりその縮退を解く。

## 4.2 反強四極子秩序

Bucher らが 1974 年に報告した  $\text{PrPb}_3$  の比熱の温度依存性を図 15 に示す [10]。  $T_Q = 0.35 \text{ K}$  のピークは二次相転移を示している。しかし、ゼロ磁場での中性子回折実験では  $T_Q$  以下で磁気反射が観測されないので、  $T_Q$  で磁気転移は起こっていない [11]。この  $T_Q$  での二次相転移の起源に迫る重要な実験結果が、Niksch らの超音波による弾性定数の測定 [11] と Morin らによる非線形磁化率の測定 [12] により得られた。

$\Gamma_3$  対称性を持つ弾性定数の  $(C_{11} - C_{12})/2$  モードは  $3 \text{ K}$  以下で温度降下とともにソフト化を示し、  $C_L$  と  $C_{44}$  に比べてその程度は明らかに大きい [11]。このことから、  $\Gamma_3$  対称性をもつ四極子である  $O_2^0$  と  $O_2^2$  が活性である。これは、結晶場基底状態が  $\Gamma_3$  二重項であることを考えれば、当然の結果である。さらに、  $T_Q$  で  $(C_{11} - C_{12})/2$  がハード化に転じることから、  $\Gamma_3$  対称性の四極子自由度が秩序化に伴い  $T_Q$  以下で凍結していることが分かる。これより、この相転移は四極子  $O_2^0$  か  $O_2^2$  の秩序によるものであることが示唆される。また、  $T_Q$  以上での弾性定数の温度変化から見積られる四極子間相互作用が負であること、また相転移に伴う格子歪みが  $10^{-6}$  程度と非常に小さいことから、この相転移は四極子が交替的に配列する AFQ 秩序と考えられる。

次に、磁場方向  $[001]$  と  $[110]$  における非線形磁化率の温度依存性を図 16 に示す [12]。磁化率  $\chi$  は上記のとおり磁化の磁場に対する比例係数であるが ( $M = \chi H$ )、ここでの非線形磁化率  $\chi_M^{(3)}$  とは磁場の 3 乗に対する比例係数のことであり、  $M = \chi H + \chi_M^{(3)} H^3$  と表すことができる。図中の破線は、四極子相互作用を考慮せずに計算した  $\chi_M^{(3)}$  の温度変化で、実験結果と大きく異なる振る舞いを示す。一方、実線は反強的な四極子相互作用を導入したもので、実験結果をよく再現していることが分かる。つまり、ここでも AFQ 秩序を示唆する結果が得られている。

Fig. 3. Molar specific heat  $C_M/R$  of  $\text{PrPb}_3$  between  $0.04$  and  $1.0 \text{ K}$ .図 15:  $\text{PrPb}_3$  の比熱の温度依存性 [10]。図 16:  $\text{PrPb}_3$  の磁場方向  $[001]$  と  $[110]$  における非線形磁化率の温度依存性 [12]。

### 4.3 低温磁化測定, 温度・磁場相図

磁場 [100] 方向における磁化の磁場依存性を図 17 に示す。0.40 K において 7.5 T 付近で磁化が伸びる異常がみられるが, 1.05 K でその異常はみられない。挿入図の磁化の磁場微分 ( $dM/dH$ ) の磁場変化をみると, 0.40 K では明瞭なカスプ状のピークが温度上昇とともにブロードになり 0.90 K でなくなる。このことから, 7.5 T 付近に AFQ 秩序相から常磁性相への相境界が示唆される。

図 18 に, [100] 方向の磁場 1 T での磁化の温度変化を示す [14]。室温から温度を下げると Curie-Weiss 則に従って磁化は大きくなる。しかし, 5 K 付近から磁化は一定値に向かい, Van-Vleck 常磁性の振る舞いを示す。これは結晶場基底状態が非磁性  $\Gamma_3$  二重項であることを反映している。さらに温度を下げると, AFQ 秩序を示す  $T_Q$  で磁化が増加する。通常の反強磁性転移では転移温度で磁化が減少するのと逆であることに注意しよう。実はこの振る舞い自体が, 後で示すように磁場をかけると  $T_Q$  が上昇することに対応している。図 19 に, 8 T までの一定磁場を [100] 方向にかけて測定した磁化の温度変化を示す。確かに, 磁場の増加とともに  $T_Q$  は上昇する。その上昇は 5.1 T まで続き, 7 T では 0.5 K 付近にブロードなピークが現れる。7.4 T でそのピークは低温側にシフトするが, 8 T ではほとんどみられない。これら磁場 [100] 方向の結果から得られた温度・磁場相図を図 20 に示す。 $T_Q$  は磁場とともに上昇し, リエントラント型の相図になる。このような相図は,  $\text{PrPb}_3$  以外でも, AFQ 秩序を示す  $\text{CeB}_6$  [15] や  $\text{TmTe}$  [16],  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  [17] などでも共通にみられる。熱力学的に考察すると, 二次相転移の相境界  $T_0(B)$  では, エントロピーの連続性から次のエーレンフェストの関係式が成り立つ。

$$\frac{dT_0}{dB} \Delta\left(\frac{C}{T}\right) + \Delta\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) = 0 \quad (56)$$

ここで, 高温から低温へ相境界を横切る方向を正とすると,  $\Delta(C/T)$  は常に正であるので,  $dT_0/dB > 0$  であれば  $\Delta(\partial M/\partial T) < 0$  となるはずである。図 20 の相図で, 6 T 以下では  $dT_Q/dB > 0$  が成り立っている。図 19 の磁化の温度変化から, 温度を下げていくと  $T_Q$  で磁化  $M$  の温度微分係数は負に大きくなる。たしかに  $\Delta(\partial M/\partial T) < 0$  となっていることが分かる。一方, 6 T 以上では  $T_Q$  は磁場とともに低温側にシフトしていき,  $dT_0/dB < 0$  となる。磁化の温度変化から, 温度を下げていくと  $T_Q$  で磁化  $M$  の温度微分係数は負から正になり,  $\Delta(\partial M/\partial T) > 0$  となる。ここでも同様に, エーレンフェストの関係式が成り立つことが分かる。このように, 温度・磁場相図における  $T_Q$  の磁場変化を説明することは, 磁化の温度依存性を理解することと等価であると言える。

田山らは最も単純な  $q = (1/2, 1/2, 1/2)$  の二部分格子モデルを仮定した平均場計算に基づいて, 図 21 の相図を作成した [14]。相図中の破線は磁気双極子間の相互作用を無視した結果であり, 図 20 の実験結果と比較すると AFQ 秩序相が小さくなっていることが分かる。一方, 第一近接と第二近接の磁気双極子間の相互作用をいずれも負とした結果が実線であり, 実験結果をよく再現している。このことは, 以下のように考えれば理解できる。AFQ 秩序相内で  $\Gamma_3$  の二重縮退は四極子の秩序によって解けているが, ゼロ磁場下では磁気双極子の自由度がないため磁気相互作用の影響を受けることはない。しかし, いったん磁場をかけると, 第一励起状態の  $\Gamma_4$  三重項の影響によりそれぞれの部分格子で異なる大きさの常磁性磁化が誘起される。つまり, 磁場中では磁気双極子間の相互作用が有効に働くので, AFQ 秩序状態はより高温まで安定になる。さらに, 磁場で誘起される磁気八極子間の相互作用を考慮することで, 主要 3 方向の磁場-温度相図を見事に再現することに成功した [14]。

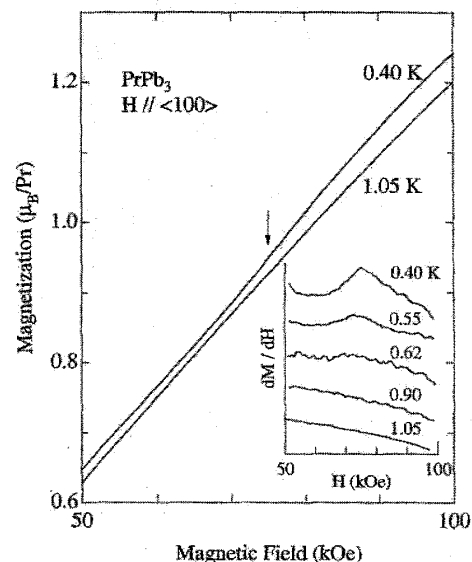


図 17:  $\text{PrPb}_3$  の磁場 [100] 方向における磁化の磁場変化 [13]。挿入図は磁化の磁場微分 ( $dM/dH$ ) の磁場変化。



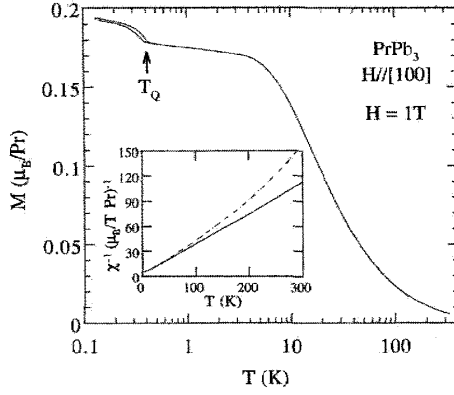


図 18: PrPb<sub>3</sub> の磁場 [100] 方向での磁化の温度変化 [14]。磁場は 1 T。挿入図は逆磁化率の温度依存性。

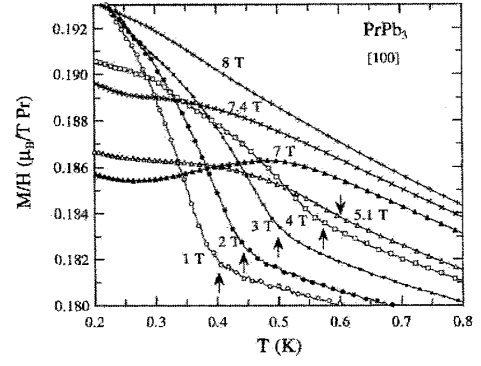


図 19: PrPb<sub>3</sub> の磁場 [100] 方向における 1 T から 8 T までの磁場での磁化の温度変化 [14]。

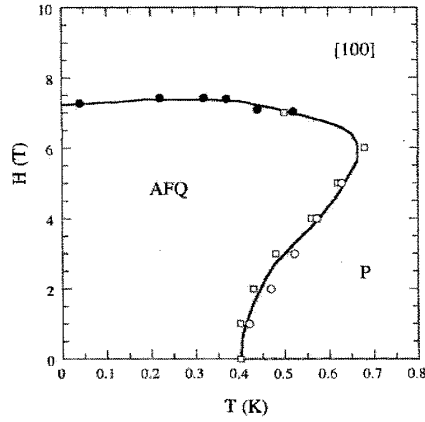


図 20: PrPb<sub>3</sub> の低温磁化測定により作成された磁場 [100] 方向の温度・磁場相図 [14]。

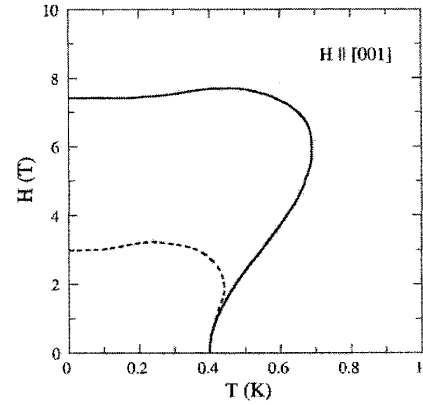


図 21: PrPb<sub>3</sub> の二部分格子平均場計算による磁場 [100] 方向の温度・磁場相図 [14]。破線では磁気双極子間の相互作用を無視しているが、実線では第一近接と第二近接でいずれも負の相互作用を考慮している。

#### 4.4 $T_Q$ の磁場方向依存性

この AFQ 秩序の秩序変数を同定するために、 $T_Q$  の磁場方向に対する変化が角度分解磁化測定によって調べられた [18]。図 22 (a) に磁場を 4 T かけたときの  $T_Q$  の磁場方向依存性を示す。磁場は図 22(b) の内挿図に示してあるように (001) 面内にかけた。測定で得られた  $T_Q$  (●で示す) は、[110] 方向でカスプ状の最小値をとる。点線で示したのは、田山らが上記の温度・磁場相図を再現するために用いたパラメータを使って、二部分格子での平均場計算により求めた  $T_Q$  の磁場方向依存性である。この計算では、A(B) 部分格子のハミルトニアンを以下のようにおいた。

$$\mathcal{H}_{A(B)} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} - g_J \mu_B \mathbf{J} \mathbf{H} - (K_1 \langle \mathbf{J} \rangle_{B(A)} + K_2 \langle \mathbf{J} \rangle_{A(B)}) \mathbf{J} - K_{\Gamma_3} [\langle O_2^0 \rangle_{B(A)} O_2^0 + \langle O_2^2 \rangle_{B(A)} O_2^2] - G_\beta \langle T_\beta \rangle_{B(A)} \quad (57)$$

ここで、 $g_J$  はランデの  $g$  因子 ( $= 4/5$ )、 $\mu_B$  はボーア磁子である。 $\mathcal{H}_{\text{CEF}}$  は結晶場のハミルトニアンで、

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = W \left[ x \frac{O_4^0 - 5O_4^4}{60} + (1 - |x|) \frac{O_6^0 - 21O_6^4}{1260} \right], \quad (58)$$

である。ここで、パラメータである  $W$  と  $x$  の値は、田山らが用いた  $W = -0.45$  K と  $x = 0.39$  とした [14]。 $K_1, K_2$  は第一近接と第二近接の磁気双極子間の相互作用、 $K_{\Gamma_3}$  は  $\Gamma_3$  の四極子  $O_2^0, O_2^2$  にそれぞれ働く相互作用、 $G_\beta$  は八極子  $T_\beta$  間に働く相互作用である。パラメータはそれぞれ、 $K_1 = -0.73$  K、 $K_2 = -0.37$  K、 $K_{\Gamma_3} = -0.0224$  K、 $G_\beta = 0.0056$  K とした。図中の点線で示した計算結果をみると、[110] 方向で  $T_Q$  はカスプにならず、ゆるやかに変化している。これは、四極子の秩序

変数が [100] と [010] に沿って磁場をかけたときには  $O_2^0$ 、一方 [110] 方向にかけたときには  $O_2^0$  であって、その間では  $O_2^0$  と  $O_2^0$  の線形結合となっているためである。一方、実線は秩序変数を  $O_2^0$  に制限して計算したものである。ここでは  $G_\beta = 0.004 \text{ mK}$  として、その他のパラメータは前の計算と同じ値を使った。図から分かるように、実線は [110] 方向の  $T_Q$  のカスプをよく再現する。[110] 方向でカスプがみられる理由は、[100] 方向では主軸を  $x$  軸とした  $O_2^0$  が、また [010] 方向では主軸を  $y$  軸とした  $O_2^{0''}$  が秩序変数となり、[110] 方向で両者が切り替わるためである。図 23 (a) にこの結果より決定した秩序変数の磁場方向依存性を示す。図から分かるように、(001) 面内で磁場を回すと [110] 方向で秩序変数が切り替わる。また、この図からは [111] 方向で秩序変数の切り替わることが予想されるが、実際  $T_Q$  は [111] 方向でカスプ状の最小値をとる。なお、ここで秩序変数を  $O_2^0$  に制限して  $T_Q$  の振る舞いを再現できたことは、四極子間にはたらく相互作用がもはや等方的ではなく、何らかの理由で異方的になっていることを示唆している。これらの結果より、AFQ 秩序の秩序変数はいずれの磁場方向でも  $O_2^0$  タイプと同定された [18]。

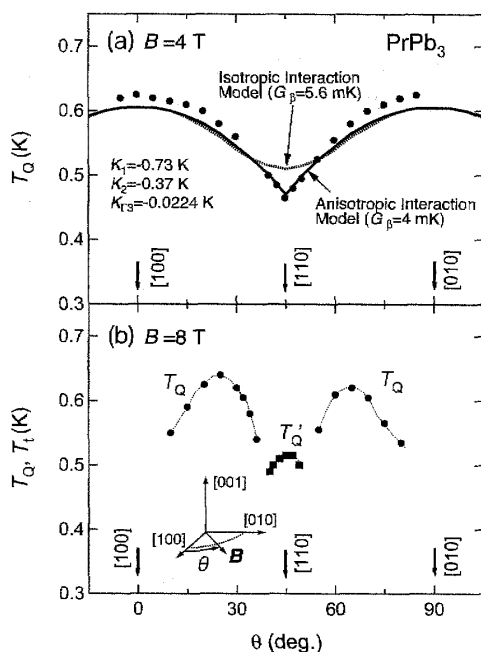


図 22:  $\text{PrPb}_3$  の  $T_Q$  の磁場方向依存性。磁場の大きさは (a) 4 T と (b) 8 T で、磁場方向は (001) 面内で [100] ( $\theta=0$ ) から [010] ( $\theta=90$  deg.) へ回転させた [18]。

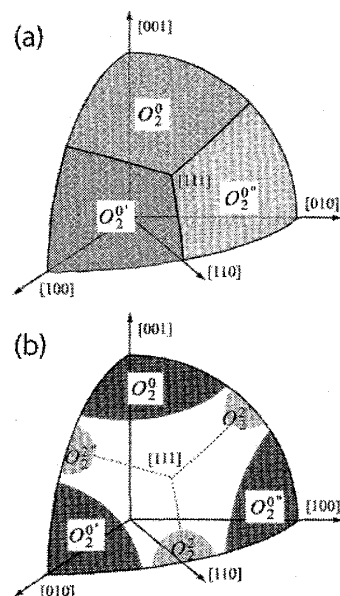


図 23:  $\text{PrPb}_3$  の秩序変数の磁場方向依存性 [18]。(a) は 6 T 以下の低磁場、(b) は 6 T から 8 T までの高磁場における秩序変数を表している。

さらに磁場を高めていくと、事情が異なってくる。図 22 (b) に 8 T における  $T_Q$  の磁場方向依存性を示す。[100] 方向に 8 T かけると AFQ 秩序が壊れるため常磁性状態となっているが、[100] から磁場を 10 deg. 程度傾けると  $T_Q$  があらわれる。そして、 $T_Q$  は [110] 方向に向かっていったん上昇するが、[110] に近付くと急激に下がって消える。一方、[110] 方向には新しく  $T_Q'$  が現れるが、そこから 10 deg. 程度 [100] に磁場を傾けると  $T_Q'$  は消える。この  $T_Q'$  は  $T_Q$  と連続的につながらないため、これらはそれぞれ異なる秩序変数によるものと考えられる。図 23 (b) に、この結果より予想される高磁場での秩序変数の磁場方向依存性を示す。[100] 方向では  $O_2^0$  が、そして [110] 方向では  $O_2^0$  が秩序変数となっている様子が分かる。このように秩序変数が磁場の方向によって異なっていることは、後で示す中性子回折手法による四極子の秩序構造の研究から確認された。さらに最近、[100] 方向でも高磁場中での比熱測定により 8 T 以上で新たな秩序相が確認されており、秩序変数が  $O_2^0$  から変わっている可能性が示唆された [19]。このように、秩序変数が磁場と温度によって複雑に変わるのは等方的な四極子間相互作用だけでは説明がつかないので、異方的な相互作用を導入する必要がある。

#### 4.5 中性子回折による秩序変数と秩序構造の決定

中性子回折手法は、AFQ 秩序の秩序変数や秩序構造を調べる上で最も有力な手段の一つである。ここではまずその原理を示した後、 $\text{PrPb}_3$  での研究例を紹介したい。AFQ 秩序では格子歪みがほとんど生じないため、バルク測定による秩序変数の同定は困難である。また、AFQ 秩序では自発的な内部磁場は存在しないが、一様磁場をかけることで四極子の秩

序構造を反映した磁気双極子の交替成分が誘起される [20]。中性子回折手法は、この磁場で誘起される磁気双極子の配列を検出することにより、四極子の秩序構造を決定できる。さらに、磁場で誘起される反強磁性成分を検出することで、四極子の秩序変数の同定を可能とする。表 14 に、磁場を主要方向に印加した場合の四極子の秩序変数と磁場で誘起される磁気双極子の成分を示す。簡単な例として、異なる成分を持つ四極子が交替的に配列している AFQ 秩序状態を考えよう。この AFQ 秩序状態に磁場を  $[110]$  方向にかけて、誘起した各サイトの磁気双極子の様子を図 24 に示す。ここで、各サイトの灰色の矢印は、磁場によって誘起された磁気双極子を表している。図 24 (a) に、四極子  $O_2^0$  が AFQ 秩序した場合を示す。表 14 より、四極子  $O_2^0$  が AFQ 秩序しているときに磁場を  $[110]$  方向にかけた場合、磁場と平行な成分  $J_x + J_y$  をもつ磁気双極子が誘起されることが分かる。また、すべてのサイトで磁場により一様に誘起される常磁性成分もあるので、これに上記の磁場誘起の反強磁性成分が加わったものが各サイトの磁気双極子となる。よって、図中で示した灰色の矢印のように、磁場の方向に磁気双極子の大きさが振幅した磁気構造になる。一方、四極子  $O_2^2$  が AFQ 秩序している様子を図 24 (b) に示す。表 14 より、四極子  $O_2^2$  が AFQ 秩序しているときに磁場を  $[110]$  方向にかけた場合、磁場と垂直な成分  $J_x - J_y$  をもつ磁気双極子が誘起される。 $O_2^0$  の場合と同様、すべてのサイトで一様に誘起される常磁性成分があるので、各サイトの磁気双極子は図中で示した灰色の矢印のように、磁場方向に対して首を振る磁気構造になる。このように、AFQ 状態に磁場をかけることで磁気双極子を誘起させ、その磁気構造を中性子回折によって観測することで四極子の秩序変数と秩序構造を決定することができる。すでにこの方法により、 $\text{CeB}_6$ [15] や  $\text{TmTe}$ [21] の AFQ 秩序における四極子の秩序変数や、四極子の交替的な配列が決定されている。

表 14: 磁場の主要方向における四極子の秩序変数と磁場で誘起される磁場誘起反強磁性成分 [20]。

磁場方向	四極子秩序変数	磁場誘起反強磁性成分	対称性
[001]	$O_2^0$	$J_z$	$C_{4v} (\Gamma_1)$
	$O_2^2$	-	$C_{4v} (\Gamma_3)$
[110]	$O_2^0$	$J_x + J_y$	$C_{2v} (\Gamma_1)$
	$O_2^2$	$J_x - J_y$	$C_{2v} (\Gamma_4)$
[111]	$O_2^0$	$2J_z - J_x - J_y$	$C_{3v} (\Gamma_3)$
	$O_2^2$	$J_x - J_y$	$C_{3v} (\Gamma_3)$

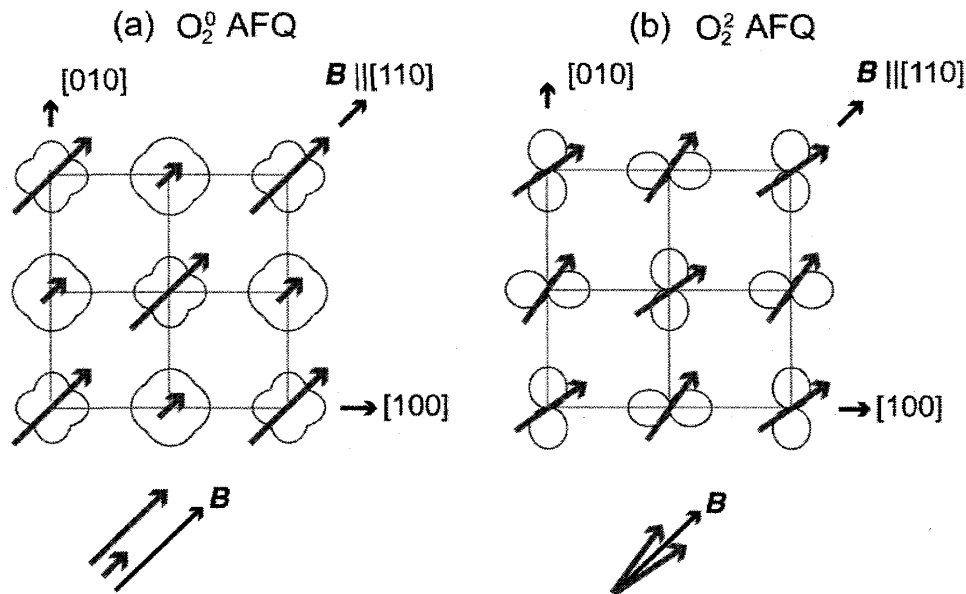


図 24: 異なる成分をもつ四極子が交替的に整列した AFQ 秩序状態に磁場を  $[110]$  方向にかけ、磁気双極子モーメントを誘起させた様子。四極子の秩序変数が (a)  $O_2^0$  と (b)  $O_2^2$  の場合を示している。各サイトの灰色の矢印は、磁場によって誘起された磁気双極子を表している。

4.5.1  $B \parallel [001]$  における秩序変数と秩序構造

$\text{PrPb}_3$  の単結晶を用いた磁場中での中性子回折実験について紹介する。まず、4 T の磁場を  $[001]$  方向にかけたときの中性子回折パターンを図 25 に示す [22]。散乱面は磁場に垂直な  $(001)$  面で、挿入図の矢印で示したように、逆格子  $(001)$  面上の  $(h \ 1/2 \ 0)$  のラインに沿った  $Q$  スキャンを  $0.125 \text{ K} < T < 0.81 \text{ K}$  の温度範囲で行っている。 $T < T_Q = 0.65 \text{ K}$  ( $B = 4 \text{ T}$ ) では、長周期変調構造に対応する  $q_1 = (1/2 \pm \delta, 1/2, 0)$  ( $\delta \sim 1/8$ ) で超格子反射が観測された。この結果からだけでは反強磁性磁気秩序による反射と区別はつかないが、この反射の強度は  $B = 0$  でゼロであり、その積分強度の平方根は磁場とともに線形的に増加する。つまり、磁気双極子の反強磁性成分は磁場に対して線形的に誘起される。この振る舞いは、反強磁性磁気秩序では説明できず、AFQ 秩序に磁場をかけた場合に有効となる四極子の秩序変数と磁場誘起反強磁性成分の一次の結合項によって生じたものである [23]。さらに温度を下げると、一次転移が現れる  $T_1 = 0.45 \text{ K}$  ( $B = 4 \text{ T}$ ) 以下で  $q_1$  に加えて  $q_1' = (1/2 \pm 3\delta, 1/2, 0)$  で 3 次の高調波反射が観測される。これはサイン波構造から矩形波構造への相転移である。図 25 の内挿図の○は核反射を、●は  $0.125 \text{ K}$ ,  $4 \text{ T}$  において観測された磁場誘起の磁気反射の位置を示す。ここから明らかなように、磁場誘起の磁気反射は  $q_2 = (1/2, 1/2 \pm \delta, 0)$ ,  $q_2' = (1/2, 1/2 \pm 3\delta, 0)$  においても同様に観測され、さらに散乱強度の  $q$  空間での異方性はほとんどない。Single- $q$  構造の 2 つのドメインが同程度存在しているのか、あるいは Double- $q$  構造の可能性があるが、いずれが実現しているかは分かっていない。

図 26 に磁場中中性子回折実験で決定した磁場  $[001]$  方向における温度・磁場相図を示す。磁化測定で決定した図 20 の相図と同様、 $T_Q$  は磁場とともに上昇していることが分かる。また、1 T 以上の磁場中では、 $T_1$  でサイン波構造から矩形波構造へ相転移することが分かる。この  $T_1$  での相転移は、磁化や比熱でも同様に観測されている。

図 27 の (a), (b) に今回の磁場誘起磁気反射の積分強度の  $q$  依存性より決定した磁場誘起反強磁性成分の配列構造、およびそこから決まる四極子の秩序構造を示す。太い矢印は磁場誘起の反強磁性成分を示しており、中性子回折で実際に観測されたものである。これに対して四極子の配列は中性子回折では直接みえないが、各サイトでの四極子は低磁場で磁場誘起反強磁性成分に比例するという関係から配列を求めた。その結果、四極子は図中に楕円で描いたように  $[100]$  方向に変調している。

実は、中性子回折実験の散乱強度の  $q$  依存性だけでは、サイン波的構造と面内で磁気双極子の向きが回転するスクリュウ構造の区別はつかない。しかし、 $\Gamma_3$  二重項は  $O_2^0$  と  $O_2^2$  の四極子しか持たないことから面内スクリュウ構造はあり得ず、サイン波的構造が実現しているはずである。この場合、磁場誘起反強磁性成分は磁場と平行になることから、秩序変数は  $O_2^0$  となり、前述の  $T_Q$  の磁場方向依存性の結果と一致する。1 T 以上の磁場中では、さらに低温で四極子は矩形波の反位相構造へと移る。しかし、ここでも磁場誘起反強磁性成分は磁場に平行であり、秩序変数は  $O_2^0$  で変わらない。ここで重要なことは、このサイン波構造から矩形波構造への相転移が非整合・整合転移を伴うことである。これは、四極子がサイン波的に振動した状態から、低温でエントロピーを下げるために矩形波的な構造へと相転移するものとして理解できる。ところが、この非整合・整合転移を示す相境界は正の温度軸を切らずに、 $T = 0$  に向かって有限の磁場にとどまる。実際、 $B = 0.5 \text{ T}$ ,  $T = 90 \text{ mK}$  においてもサイン波構造であることを実験で確認しているので、1 T 以下の低磁場側でこのサイン波構造が絶対零度まで安定であると考えられる。このような状態は  $4f$  電子が完全に局在している場合には許されないで、伝導電子による四極子の遮蔽効果（四極子近藤効果）がはたらいっているのだろう。あるいは、この系の長周期で変調する四極子秩序が遍歴  $4f$  電子状態における四極子密度波である可能性もある。

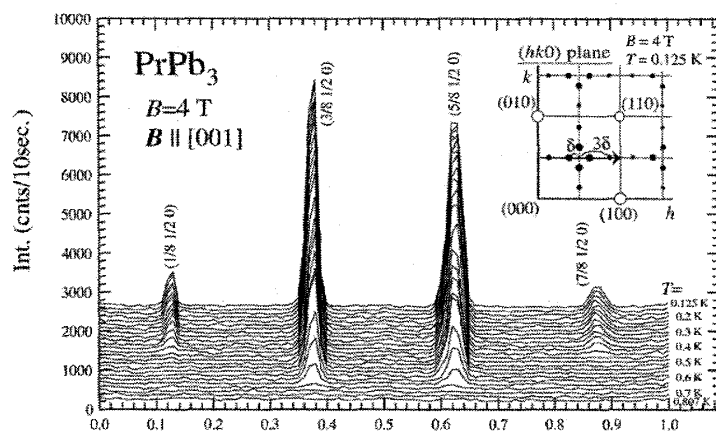


図 25:  $\text{PrPb}_3$  の磁場中での中性子回折パターン [22]。逆格子  $(001)$  面内の  $(h \ 1/2 \ 0)$  ( $0 \leq h \leq 1$ ) に沿ってスキャンした。磁場は  $[001]$  方向に 4 T かかっている。

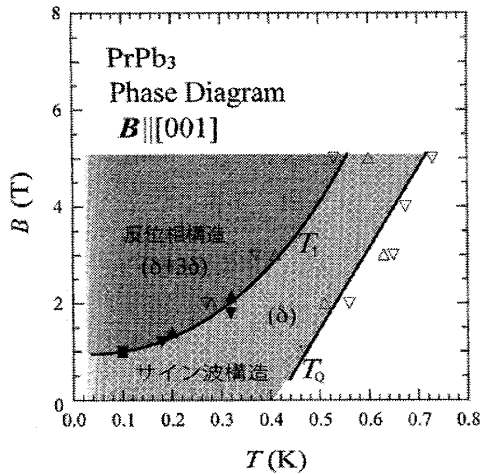


図 26:  $\text{PrPb}_3$  の磁場中中性子回折実験で決定した磁場 [001] 方向における温度・磁場相図 [22]。

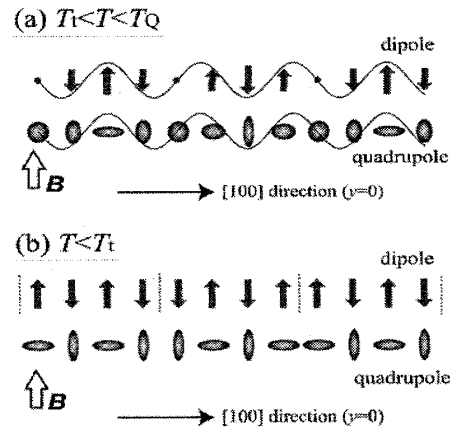


図 27:  $\text{PrPb}_3$  の (a)  $T_t < T < T_Q$  と (b)  $T < T_t$  (b) において [001] 方向の磁場で誘起される反強磁性成分, ならびに四極子の秩序構造 [22]。

#### 4.5.2 磁場 [110] 方向での秩序変数と秩序構造

次に, 磁場 [110] 方向での  $\text{PrPb}_3$  の四極子の秩序変数と秩序構造を決定した中性子回折実験を紹介する。図 22 (b) の  $T_Q$  の磁場方向依存性より, 磁場 8 T では [110] での秩序変数が [100] 方向の  $O_2^+$  とは異なっていることが予想される。磁場を  $B \parallel [1-10]$  にかかけ, 散乱面をその磁場と垂直な ( $h h k$ ) にとると, 6.5 T 以上で  $q = (\delta \delta 1/2) (\delta 1/50)$  に磁気反射が出現した [24]。図 28 に 7 T 以上におけるこの磁気反射の積分強度の温度依存性を示す。磁気反射の強度は, 温度を上げると 0.6 K 付近でバックグランドまで落ちる。この結果は, [110] 方向の磁化測定で決められた温度・磁場相図ともよく一致する。磁気反射の積分強度の  $q$  依存性から, 図 29 の磁気構造を決定した。磁場で誘起された磁気双極子は, 磁場  $B \parallel [1-10]$  と垂直な [110] 方向を向いている。磁場と垂直方向に反強磁性成分が誘起されることから, 秩序変数は  $O_2^+$  と同定された。

一方, この  $q = (\delta \delta 1/2)$  の磁気反射は 6 T 以下では観測されない。上述したように,  $T_Q$  の磁場方向依存性からも [110] 方向の秩序変数は 4 T と 8 T で異なることが分かっている。つまり, 6 T 以下では磁場をどの方向にかけても秩序変数は  $O_2^0$  であるが, 6.5 T 以上の高い磁場では [110] 近傍でのみ秩序変数が  $O_2^+$  の秩序相が出現することが分かる。

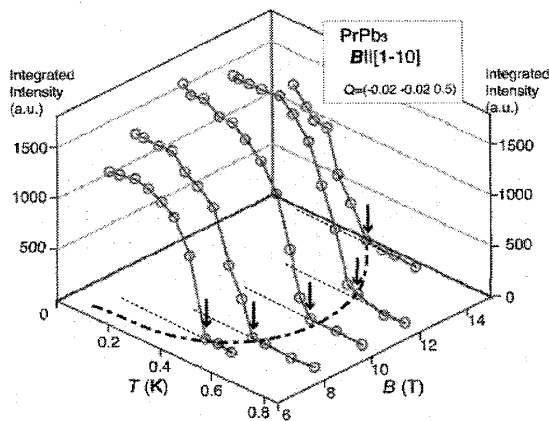


図 28:  $\text{PrPb}_3$  の磁場 [1-10] 方向における 7 T から 14.5 T までの磁場誘起磁気反射の積分強度の温度依存性 [24]。

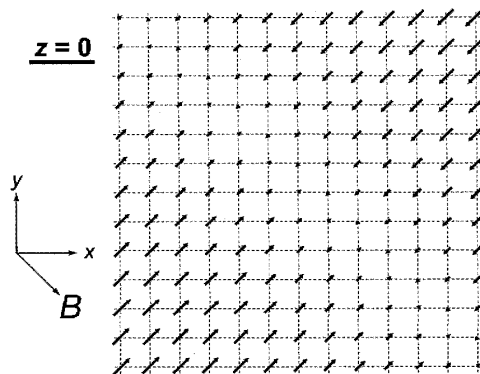


図 29:  $\text{PrPb}_3$  の [1-10] 方向の磁場で誘起される反強磁性成分の秩序構造 [24]。反強磁性成分は磁場と垂直な方向に誘起される。

#### 4.6 秩序構造と四極子相互作用

$\text{PrPb}_3$  以外の  $\text{CeB}_6$  [15] や  $\text{TmTe}$  [21] などの AFQ 秩序を示す物質は, いずれも四極子が単純に交替配列する秩序構造をとる。四極子は一次で格子と結合してエネルギーを下げるのが許されるため, 四極子間にはたらく相互作用が短距離

的であることを反映しているのだろう。しかし、ここで紹介した  $\text{PrPb}_3$  では、長周期で変調する四極子の秩序構造が実現している。つまり、四極子間にも伝導電子を媒介とした RKKY 的な間接長距離相互作用が存在していることを強く示唆している。このように、四極子は多彩な物性の担い手となるので、今後四極子を主役とした新たな現象が見出されるであろう。

## 5 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ : 反強四極子秩序と超伝導

### 5.1 カゴ状物質 $\text{RT}_2\text{X}_{20}$ (R: 希土類, T: 遷移金属, X: Al, Zn)

希土類 R を含む  $\text{RT}_2\text{X}_{20}$  は図 30 に示した立方晶  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$  型結晶構造をとり、R は 16 個の X 原子で作られたカゴに内包されている [25]。R 原子だけを抜き出すとダイヤモンド構造と等価であり、また T 原子だけだとパイロクロア格子と等価になるという結晶構造上の特徴を有する。R 原子のサイトの点群は立方晶  $T_d$  群である。R が Yb の  $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$  に関する研究はここ数年精力的に行われていて、 $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$  では低温で電子比熱係数  $\gamma$  が  $8 \text{ J/K}^2 \text{ mol}$  という巨大な値にも達することが報告されている [26]。さらに圧力下で磁気秩序相が誘起されることから、量子臨界点近傍にあると考えられている [27]。また、 $\text{YbIr}_2\text{Zn}_{20}$  では、dHvA 実験により大きなサイクロトロン質量をもつバンドが見つかった [29]。このサイクロトロン質量は磁場により急激に減少し、[110] 方向の磁化過程は  $H_m = 12 \text{ T}$  でメタ磁性を示す。これらは  $4f$  電子と伝導電子の強い混成効果によるものであると考えられている。また弾性定数の測定から、結晶場効果はかなり小さいことが報告されている [28]。

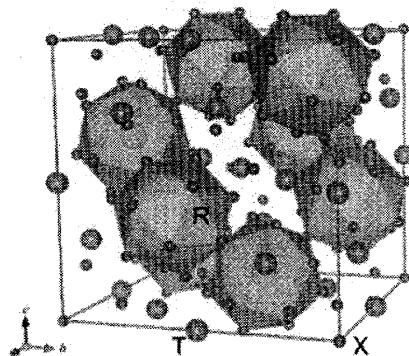


図 30: カゴ状化合物  $\text{RT}_2\text{X}_{20}$  (R: 希土類, T: 遷移金属, X: Al, Zn) の結晶構造。

最近、 $R = \text{Pr}$  の系  $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$  ( $T = \text{Ru, Ir}$ ) において、構造相転移や重い電子的振る舞い、超伝導が報告された [30]。ここで Pr サイトの点群は立方晶  $T_d$  群であり、結晶場分裂は  $\text{PrPb}_3$  における  $O_h$  の場合と同様、 $\Pi_{f=4} = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$  で表される。この節では、 $\text{PrPb}_3$  と同じ基底  $\Gamma_3$  二重項を持ち、反強四極子秩序と超伝導の共存が見つかった  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  について紹介する [31]。

### 5.2 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の結晶場

まず、 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の磁化率と逆磁化率の温度変化を図 31 に示す。逆磁化率は  $30 \text{ K}$  から  $350 \text{ K}$  までの広い温度範囲で直線になることは、カゴ状の結晶構造から期待された通り結晶場効果が小さいことを反映している。有効磁気モーメントは  $3.49(2) \mu_B / \text{Pr}$  と見積られ、 $\text{Pr}^{3+}$  の  $3.58 \mu_B$  に近い値を取ることから、Pr イオンの価数は 3 価である。また、常磁性 Curie 温度はそれぞれ  $-2.3 \text{ K}$  となり、 $\text{Pr}^{3+}$  イオン間にはたらく磁気相互作用は反強磁的で弱い。図 31 の挿入図に示した磁化率の温度変化に着目してみると、 $10 \text{ K}$  以下で降温とともに一定値に近づく Van-Vleck 常磁性的な振る舞いを示す。これより、結晶場基底状態は非磁性の  $\Gamma_1$  一重項か  $\Gamma_3$  二重項であると予想される。いずれが結晶場基底状態であるか調べるには、§ 2.2.1 で述べたようにショットキー比熱の大きさを確かめればよい。磁気比熱を温度で割った  $C_{\text{mag}} / T$  の温度変化を図 32 に示す。ここで  $C_{\text{mag}}$  は非磁性である  $\text{LaIr}_2\text{Zn}_{20}$  の比熱を格子の寄与として差し引いて求めた。図中の実線と点線は、結晶場基底状態をそれぞれ  $\Gamma_1$  一重項と  $\Gamma_3$  二重項として計算したショットキー比熱である。ここで、第一励起状態は基底状態から  $30 \text{ K}$  離れた三重項として計算した。実線と点線の計算結果を比較すると分かるように、 $\Gamma_3$  二重項を基底状態とした方が実験結果とよく合っている。 $\Gamma_3$  二重項が基底状態であることは、常磁性状態での磁化の異方性からも確認できる。単結晶を用いて測定した磁化の磁場変化を図 33 に示す。 $2 \text{ T}$  以上で明瞭な異方性が現れ、磁場を  $[100]$  方向にかけた方が、 $[110]$ 、 $[111]$  方向よりも磁化が大きくなる。基底状態を  $\Gamma_3$  二重項、第一励起状態を  $\Gamma_4$  三重項として計算した結果を、図 33 中に実線 ( $B \parallel [100]$ )、点線 ( $B \parallel [110]$ )、破線 ( $B \parallel [111]$ ) で示す。 $5 \text{ T}$  までの磁化の異方性を上記の結晶場を用いた計算でよく再現する。図 34 に磁場方向  $[100]$  と  $[110]$  におけるエネルギー準位の磁場依存性を示す。実線が  $B \parallel [100]$ 、点線が  $B \parallel [110]$  での計算結果である。基底状態の  $\Gamma_3$  二重項に着目してみると、磁場を  $[100]$  方向にかけた方が  $[110]$  方向よりも大きく分裂する。つまり、磁場を  $[100]$  方向にかけた方が磁化が大きく誘起されることに対応している。また、図 32 より、 $C_{\text{mag}} / T$  が  $3 \text{ K}$  以下で降温とともに上昇することが分かる。これは、基底状態である  $\Gamma_3$  二重項のエントロピーが、降温とともに徐々に解放されるためであると考えられる。これら磁化率や磁化、比熱のマクロ測定の結果から、結晶場基底状態は  $\Gamma_3$  二重項であることが分かった。それでは、さらに低温領域でこの  $\Gamma_3$  の二重縮退はどの

ように解かれるのであろうか。例えば、 $\text{PrPb}_3$  でみられたような四極子の秩序や、あるいは四極子による多チャンネル近藤効果が現れる可能性もある

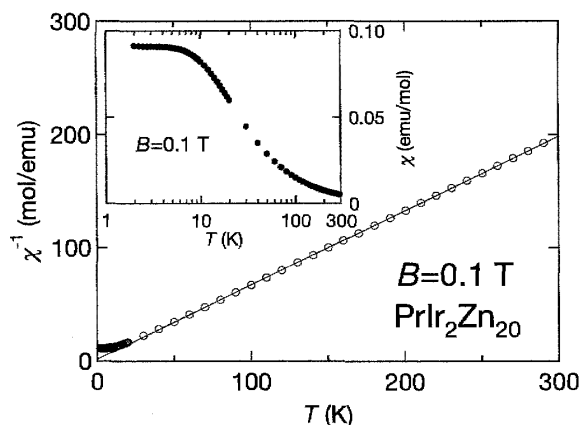


図 31:  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の磁化率と逆磁化率の温度依存性 [31]。

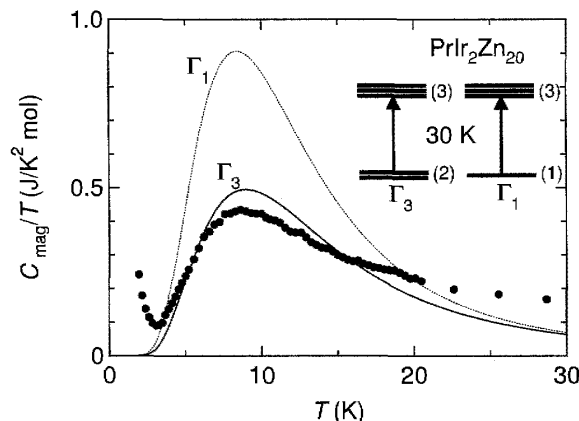


図 32: 磁気比熱の温度依存性 [31]。実線と点線はそれぞれ  $\Gamma_3$  と  $\Gamma_1$  を基底状態、第一励起状態を三重項として計算したショットキー比熱。

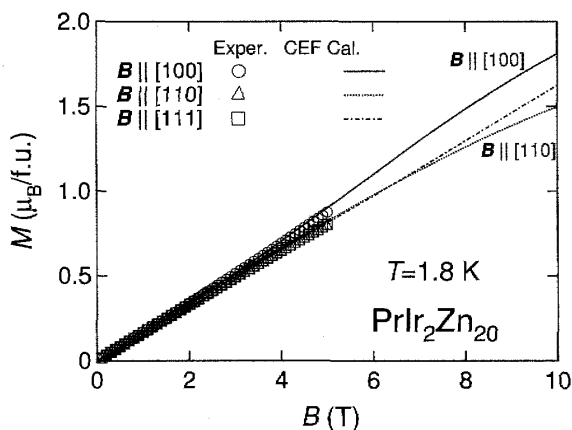


図 33: 1.8 K における磁化の磁場変化 [31]。  $\Gamma_3$  二重項- $\Gamma_4$  三重項として計算した結果も一緒に示した。

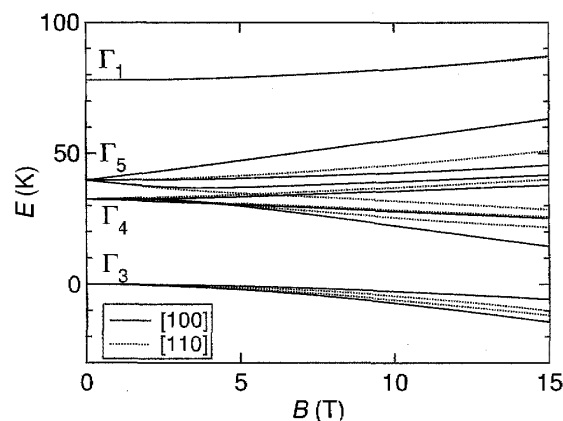


図 34: 磁場方向 [100] と [110] におけるエネルギー準位の磁場依存性。

### 5.3 反強四極子秩序

$\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  では、上記のとおり基底  $\Gamma_3$  二重項が実現している。そこで、さらに低温での物性について調べるために、 $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  希釈冷凍機を用いて準断熱法による 0.06 K までの比熱と 0.05 K までの磁化を測定した。図 35 に示す比熱の温度依存性には、 $T_Q = 0.11$  K で相転移に伴うシャープなピークが現れた。一方、図 37 に示した磁化の温度依存性においては、比熱でピークが観測された  $T_Q = 0.11$  K 付近で異常は無い。このことから、この  $T_Q$  での相転移は磁気双極子モーメントの秩序ではなく、 $\Gamma_3$  二重項が基底状態であることを考慮すると四極子に起因する相転移であろう。この相転移に関しては、後で示す磁場中での比熱測定の結果と合わせて議論する。

一方、比熱の温度依存性からエントロピーを見積もると、 $T_Q$  で  $R \ln 2$  の約 20% となる。このことは、基底  $\Gamma_3$  二重項を考慮すると明らかに小さすぎる。この矛盾を説明するには、4f 電子と伝導電子の混成効果を考慮することが必要となる。

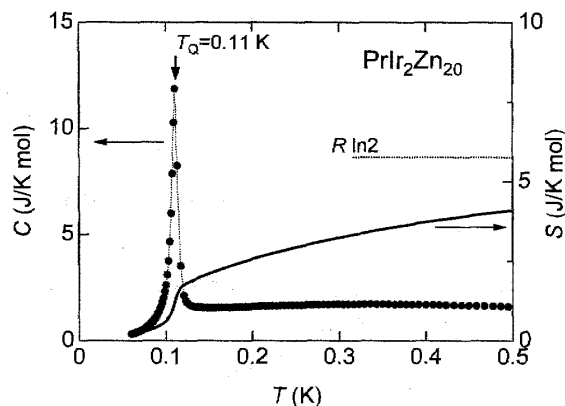


図 35: 0.5 K 以下の比熱とエントロピーの温度依存性 [31]。

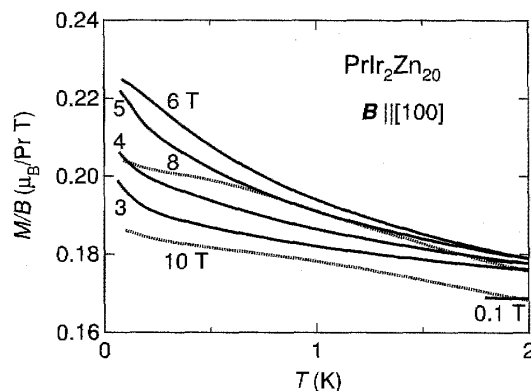


図 36: 磁場方向 [100] における磁化の温度変化 [31]。

次に、単結晶を用いた磁場中での比熱測定の結果を示す。まず、 $B \parallel [100]$  での比熱の温度依存性を図 37 に示す。磁場ゼロで観測された  $T_Q$  のシャープなピークは、磁場をかけると  $B = 1$  T で 2 つに分かれる。高温側の  $T_{Q1}$  のピークは、磁場の増加とともに高温側へシフトする。一方、低温側の  $T_{Q2}$  のピークは 2 T までは低温側にシフトするが、それ以上の磁場では高温側にシフトし、3.5 T で消える。一方、 $B \parallel [110]$  の結果を図 38 に示す。 $B \parallel [100]$  の場合と異なり、 $T_Q$  は磁場中でも分裂せずに高温側へとシフトしていく。これらの結果から得られた転移温度を、図 39 の温度・磁場相図にまとめた。 $T_{Q1}(B \parallel [100])$  と  $T_Q(B \parallel [110])$  は磁場の増加とともに高温側へシフトするが、これは  $\text{PrPb}_3$  などでもみられる典型的な AFQ 秩序の特徴である。また、磁場の方向に対して転移温度や秩序状態が複雑に変化することも、四極子が一様に整列した単純な秩序構造では説明できない。これらを総合的に判断すると、 $T_Q$  での相転移は AFQ 秩序によるものであろう。この AFQ 秩序は、超音波による弾性定数の測定によって最近確認された [32]。図 40 (a) に  $\Gamma_3$  対称性である弾性定数  $(C_{11} - C_{12})/2$  の温度依存性を示す。 $(C_{11} - C_{12})/2$  は、7 K から  $T_Q$  までで約 0.4 % 程度のソフト化を示し、 $T_Q$  以下でハード化に転じる [32]。このことは、 $\Gamma_3$  二重項がもっている四極子の自由度が、 $T_Q$  以下で秩序することで凍結したことを意味する。四極子間の相互作用が負であることに加えてソフト化の程度が小さいことも、AFQ 秩序を支持する。四極子の秩序構造と秩序変数を解明するには、磁場中で誘起される磁気モーメントの整列を中性子回折手法により観測する必要がある。

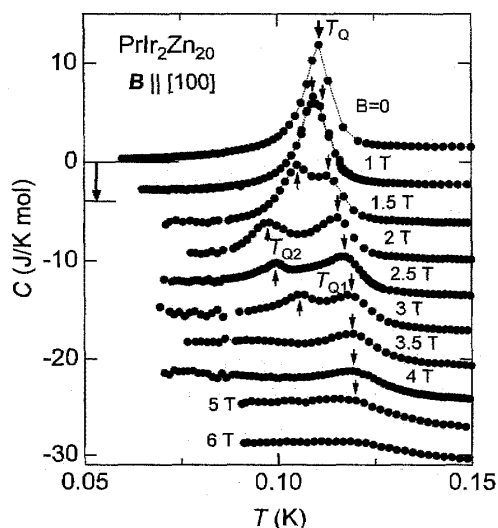


図 37: 磁場 [100] 方向における磁場中比熱の温度変化 [31]。

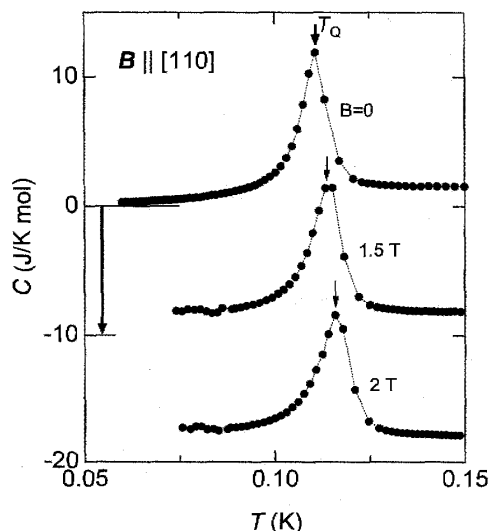


図 38: 磁場 [110] 方向における磁場中比熱の温度変化 [31]。



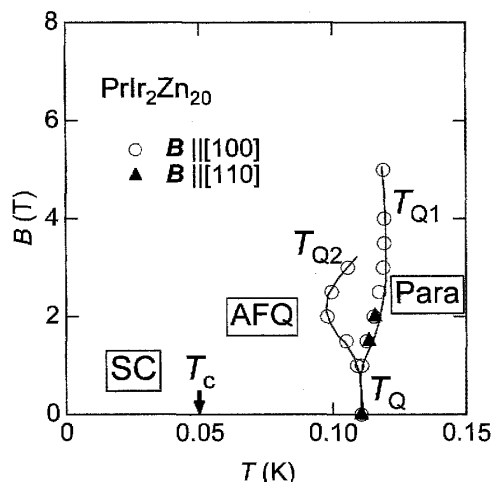


図 39: 磁場方向 [100] と [110] における温度-磁場相図 [31]。

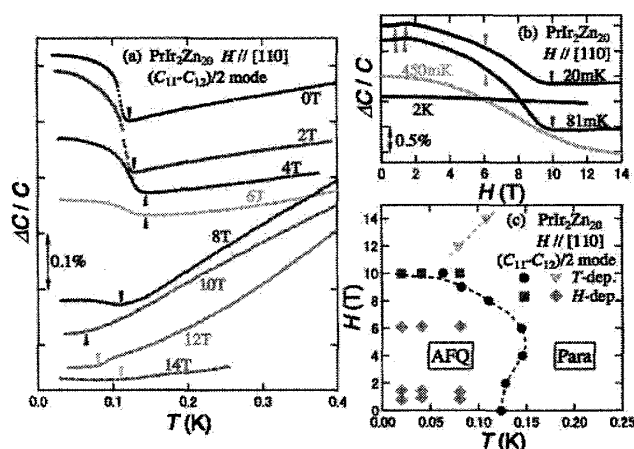


図 40: 弾性定数  $(C_{11}-C_{12})/2$  の温度変化, ならびに 14 T までの磁場を [110] 方向にかけて測定した結果と温度・磁場相図 [32]。

#### 5.4 反強四極子秩序と超伝導の共存

$\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  は,  $T_Q = 0.11$  K よりもさらに低い  $T_c = 0.05$  K で超伝導転移を示すことが見出された [30]。Pr を含む金属間化合物の超伝導体としては, 重い電子超伝導体である  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  [33] をはじめとする Pr 充填スクッテルダイトに次ぐものである。図 41 に 1 K 以下での電気抵抗率と交流磁化率の温度依存性を示す。電気抵抗率は,  $T_Q$  で折れ曲がり,  $T_c$  以下でゼロになる。交流磁化率は 2 等分割コイルを用いた Hartshorn ブリッジ法により測定された。片方のコイル内に  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  をセットし, 参照試料として同形状の  $\text{LaIr}_2\text{Zn}_{20}$  ( $T_c = 0.6$  K) を逆向きに巻いたもう片方のコイル内にセットした。温度を下げると, 交流磁化率は  $\text{LaIr}_2\text{Zn}_{20}$  の  $T_c = 0.6$  K でマイスナー反磁性により増加し, さらに  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の  $T_c = 0.05$  K で減少する。 $T_c$  での磁化率の変化は両者で同程度となるので,  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  における超伝導の体積分率はほぼ 100% である。このことから,  $T_c = 0.05$  K 以下では超伝導と AFQ 秩序が共存していることが分かった。

一方, 図 35 にあるように, 比熱から見積もられた  $T_Q$  でのエントロピーは,  $\Gamma_3$  二重項から期待される  $R \ln 2$  の 20% 程度しかない。 $T_Q$  以下でも  $\Gamma_3$  二重項のエントロピーが残っており, 四極子の揺らぎが  $T_c$  以下の超伝導対形成に関与しているのかもしれない。四極子揺らぎと超伝導の相関について明らかにするためには, 加圧や原子置換により  $T_Q$  と  $T_c$  がどのように変化するかを調べる必要がある。もし, AFQ 秩序を加圧により抑制して四極子揺らぎを増強することで  $T_c$  が上昇すれば, 四極子揺らぎが超伝導を安定化している状況証拠と言えるであろう。これまで超伝導対形成の際に媒介となるものとして, BCS 理論における格子振動や高温超伝導体や重い電子超伝導体で提案されている磁気揺らぎがある。もし四極子揺らぎが超伝導対を媒介するとしたら, それらとは異なる超伝導対の形成機構であり, 超伝導の可能性を広げるものである。今後, 微視的手法による実験が進展して, 四極子と超伝導の相関に関する新しい結果が得られるであろう。

最近,  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  に関連する研究が精力的に行われている。例えば,  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  と同じ立方晶  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$  型結晶構造をとる  $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$  ( $T = \text{Ti, V}$ ) では, 電気抵抗や磁化, 比熱のマクロ物性においてみられる異常な温度依存性から, 四極子近藤効果の可能性が指摘されている [34]。このうち  $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$  の結晶場基底状態は  $\Gamma_3$  二重項であり, 超音波測定による弾性定数の温度変化から  $T_Q = 2$  K で強四極子秩序を示していることが分かっている [35]。また, 中性子回折実験により秩序構造が決定されており, 秩序変数は四極子の  $O_2^0$  である [36]。同じ結晶構造をとる  $\text{PrNb}_2\text{Al}_{20}$  では, 電気抵抗の非フェル

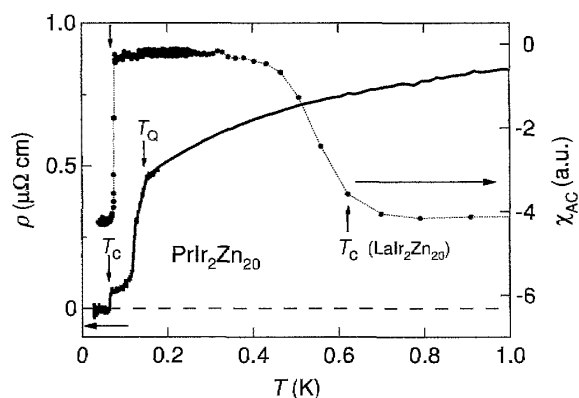


図 41: 1 K 以下における電気抵抗率と交流磁化率の温度依存性 [31]。

ミ液体的振る舞いや比熱の  $C/T \propto -\log T$  温度依存性が観測されている [37]。これらと類似の振る舞いは  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  でも観測されているので、 $4f$  電子の四極子と伝導電子の混成がこれらの系で重要な役割を担っているのだろう。その一方で、大阪大学のグループによる  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の研究によると、AFQ 秩序を示さずに四極子グラスが基底状態となっているようである [38]。また、dHvA 振動の観測では重い電子状態は見出されていない。同じ化合物であるにも関わらず基底状態がどのように全く異なっているのは、本質的に原子配列やサイトの充填率のわずかな違いがその基底状態の形成に影響しているのであろうか。今後の検証が必要である。このように、基底  $\Gamma_3$  二重項が実現している物質群である  $\text{PrT}_2\text{X}_{20}$  では、四極子に関連する様々な新しい現象が見出されている。四極子の一般性を導くためにも、今後はマクロ測定だけでなく、ミクロ手法を駆使した研究や理論的研究が不可欠であろう。

## 6 おわりに

本稿では、マクロ物性から見た結晶場と多極子自由度について、大学院生の皆さんが理解すべきと思われる内容を紹介した。まず結晶場から磁化や磁化率、比熱などのマクロ物性がどのように記述できるのか簡単な導入を行い、さらに結晶場や多極子自由度の群論的な扱い方について、 $4f^1$  電子配位の  $\text{Ce}^{3+}$  と  $4f^2$  電子配位の  $\text{Pr}^{3+}$  を例として具体的な計算方法を示した。簡単な計算であるので、ぜひ皆さんがテーマとしている物質群についても計算して、結晶場や多極子について確認してほしい。さらに結晶場や電気四極子の特徴がよく現れている例として、立方晶  $\text{PrPb}_3$  の結晶場と反強四極子秩序の秩序変数、カゴ状化合物  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の結晶場ならびに反強四極子秩序と超伝導の相関について、著者らの実験結果を中心として紹介した。皆さんが結晶場や多極子を理解して、日本が得意とする  $f$  電子系の物理を発展させてもらえればうれしい限りである。

## 謝辞

本稿執筆にあたり、多くの方々に多大なるご支援をいただきました。共同研究者である阿曾尚文、吉澤英樹、鈴木博之、針田亮、田山孝、榊原俊郎、河江達也、北井哲夫、竹内徹也、青木大、大貫惇睦、K. Prokes、佐藤卓、松本圭介、長澤直裕、井上幸大、才賀裕太、梅尾和則、高島敏郎、石井勲、鈴木孝至、松下能孝、西本一恵、田村隆治、柄木良友、久保田実、各氏に深く感謝いたします。また、群論による結晶場と多極子の計算で協力してくれた石田朗大氏に感謝いたします。そして有益な議論をしていただいた各氏に感謝いたします。最後に、今回執筆ならびに講演の機会を与えてくださった秋の学校の世話人代表の藤秀樹先生をはじめ、関係者の皆様に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] M. T. Hutchings, *Solid State Physics*, ed. F. Seitz, and D. Turnbull (Academic, New York, 1964) Vol. 16, p. 227.
- [2] 青木勇二, 文部省科学研究費重点領域研究「強相関伝導系の物理」若手夏の学校テキスト, p. 43, 平成 7 年 8 月.
- [3] 椎名亮輔, 文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究「充填スクッテルダイト構造に創出する量子多電子状態の展開」スクッテルダイト若手夏の学校テキスト, p. 34, 平成 18 年 8 月.
- [4] 椎名亮輔, 固体物理 **43**, 249 (2008).
- [5] 入門編としては、「物性物理/物性化学のための群論入門」小野寺嘉孝著 (裳華房) や「物質の対称性と群論」今野豊彦著 (共立出版) など。さらに詳しく勉強したい方は、「応用群論 - 群表現と物理学 -」犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝共著 (裳華房), 「配位子場理論とその応用」上村洗, 菅野暁, 田辺行人共著 (裳華房), 「物性物理学のための群論入門」G・バーンズ著, 中村輝太郎, 沢田昭勝共訳 (培風館) など。
- [6] K. R. Lea, M. J. M. Leask, and W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solid* **23**, 1381 (1962).
- [7] W. Gross, K. Knorr, A. P. Murani and K. H. J. Buschow, *Z. Phys. B* **37**, 123 (1980).
- [8] R. Morin and D. Schmitt: *Ferromagnetic Materials*, ed. K.H.J. Buschow and E.P. Wohlfarth (Elsevier Science Publishers B.V., 1990) Vol. 5, p. 1.

- [9] 榊原俊郎, 固体物理 **33**, 321 (1998).
- [10] E. Bucher, K. Andres, A. C. Grossard and J. P. Maita, J. Low Temp. Phys. **2**, 322 (1974).
- [11] M. Niksch, W. Assmus, B. Lüthi, H. R. Ott and J. K. Kjems, Helv. Phys. Acta **55**, 688 (1982).
- [12] P. Morin, D. Schmitt and E. du Tremolet de Lacheisserie, J. Magn. & Magn. Mater. **30**, 257 (1982).
- [13] D. Aoki, Y. Katayama, R. Settai, Y. Inada, Y. Ōnuki, H. Harima and Z. Kletowski, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3988 (1997).
- [14] T. Tayama, T. Sakakibara, K. Kitami, M. Yokoyama, K. Tenya, H. Amitsuka, D. Aoki and Y. Ōnuki, Z. Kletowski, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 248 (2001).
- [15] J. M. Effantin, J. Rossat-Mignod, P. Burlet, H. Bartholin, S. Kunii and T. Kasuya, J. Magn. Magn. Mater. **47& 48**, 145 (1985).
- [16] T. Matsumura, S. Nakamura, T. Goto, H. Amitsuka, T. Sakakibara and T. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 612 (1998).
- [17] H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama, T. Onimaru, M. Kosaka, M. Ohashi and Y. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2057 (1999).
- [18] T. Onimaru, T. Sakakibara, A. Harita, T. Tayama, D. Aoki and Y. Ōnuki, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2377 (2004).
- [19] Y. Sato, H. Morodomi, K. Ienaga, Y. Inagaki, T. Kawae, H. S. Suzuki and T. Onimaru, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 093708 (2010).
- [20] R. Shiina, H. Shiba and P. Thalmeier: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1741 (1997).
- [21] P. Link, A. Gukasov, J.-M. Mignot, T. Matsumura and T. Suzuki, Phys. Rev. Lett. **80**, 4779 (1998).
- [22] T. Onimaru, T. Sakakibara, N. Aso, H. Yoshizawa, H. Suzuki and T. Takeuchi, Phys. Rev. Lett., **94**, 197201 (2005).
- [23] T. Sakakibara, T. Tayama, K. Kitami, M. Yokoyama, K. Tenya, H. Amitsuka, D. Aoki, Y. Ōnuki, Z. Kletowski, T. Matsumura, and T. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, Suppl. A, 25 (2000).
- [24] T. Onimaru, N. Aso, K. Prokes, H. S. Suzuki, T. J. Sato and T. Sakakibara, J. Phys. Chem. Solids **68**, 2091 (2007).
- [25] T. Nasch, W. Jeitschko and U. C. Rodewald, Z. Naturforschung **52B**, 1023 (1997).
- [26] M. S. Torikachvili, S. Jia, E. D. Mun, S. T. Hannahs, R. C. Black, W. K. Neils, D. Martien, S. L. Bud'ko and P. C. Canfield, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **104**, 9960 (2007).
- [27] Y. Saiga, K. Matsubayashi, T. Fujiwara, M. Kosaka, S. Katano, M. Hedo, T. Matsumoto and Y. Uwatoko, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 053710 (2008).
- [28] Y. Nakanishi, T. Fujino, K. Ito, M. Nakamura, M. Yoshizawa, Y. Saiga, M. Kosaka and Y. Uwatoko, Phys. Rev. B **80**, 184418 (2009).
- [29] S. Yoshiuchi, M. Toda, M. Matsushita, S. Yasui, Y. Hirose, M. Ohya, K. Katayama, F. Honda, K. Sugiyama, M. Hagiwara, K. Kindo, T. Takeuchi, E. Yamamoto, Y. Haga, R. Settai, T. Tanaka, Y. Kubo and Y. Ōnuki, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 123711 (2009).
- [30] T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Umeo, Y. Saiga, Y. Matsushita, R. Tamura, K. Nishimoto, I. Ishii, T. Suzuki and T. Takabatake, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 033704 (2010).
- [31] T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Umeo, T. Sakakibara, Y. Karaki, M. Kubota and T. Takabatake, Phys. Rev. Lett. **106**, 177001 (2011).
- [32] I. Ishii, H. Muneshige, Y. Suetomi, T. K. Fujita, T. Onimaru, K. T. Matsumoto, T. Takabatake, K. Araki, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, and T. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 093601 (2011).
- [33] E. D. Bauer, N. A. Frederick, P.-C. Ho, V. S. Zapf, and M. B. Maple, Phys. Rev. B **65**, 100506 (2002).

- [34] A. Sakai and S. Nakatsuji, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 063701 (2011).
- [35] M. Koseki, Y. Nakanishi, K. Deto, G. Koseki, R. Kashiwazaki, F. Shichinomiya, M. Nakamura, M. Yoshizawa, A. Sakai and S. Nakatsuji, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, SA049 (2011).
- [36] T. J. Sato, S. Ibuka, Y. Nambu, T. Yamazaki, A. Sakai and S. Nakatsuji, arXiv:1108.3705 (2011).
- [37] R. Higashinaka, A. Nakama, M. Ando, M. Watanabe, Y. Aoki and H. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, SA048 (2011).
- [38] M. Matsushita, J. Sakaguchi, Y. Taga, M. Ohya, S. Yoshiuchi, H. Ota, Y. Hirose, K. Enoki, F. Honda, K. Sugiyama, M. Hagiwara, K. Kindo, T. Tanaka, Y. Kubo, T. Takeuchi, R. Settai and Y. Onuki, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 074605 (2011).